

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ÉLECTION

(règle 61.2 du PCT)

Date d'expédition (jour/mois/année)	ETATS-UNIS D'AMERIQUE ETATS-UNIS D'AMERIQUE
26 octobre 2000 (26.10.00)	en sa qualité d'office élu
Demande internationale n°	Référence du dossier du déposant ou du mandataire
PCT/FR00/00639	B1122WOAM1435
Date du dépôt international (jour/mois/année)	Date de priorité (jour/mois/année)
16 mars 2000 (16.03.00)	19 mars 1999 (19.03.99)
Déposant	
TOMOV, Atanas etc	

- 1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:**

dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

21 septembre 2000 (21.09.00)

dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection a été faite
 n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

<p>Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse</p> <p>no de télecopieur: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Fonctionnaire autorisé</p> <p>R. Forax</p> <p>no de téléphone: (41-22) 338.83.38</p>
--	---

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE PREVETS

OK

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et
instruction administrative 422 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

CHAILLOT, Geneviève
 Cabinet Chaillot
 16/20, avenue de l'Agent Sarre
 Boîte postale 74
 F-92703 Colombes Cedex
 FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 22 septembre 2000 (22.09.00)	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire B1122WOAM1435	
Demande internationale no PCT/FR00/00639	Date du dépôt international (jour/mois/année) 16 mars 2000 (16.03.00)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:				
<input checked="" type="checkbox"/> le déposant	<input type="checkbox"/> l'inventeur	<input type="checkbox"/> le mandataire	<input type="checkbox"/> le représentant commun	
Nom et adresse ATOFINA 4/8, cours Michelet F-92080 Puteaux FRANCE		Nationalité (nom de l'Etat)		Domicile (nom de l'Etat)
		FR		FR
		no de téléphone		
		no de télécopieur		
no de téléimprimeur				
2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:				
<input type="checkbox"/> la personne	<input type="checkbox"/> le nom	<input checked="" type="checkbox"/> l'adresse	<input type="checkbox"/> la nationalité	<input type="checkbox"/> le domicile
Nom et adresse ATOFINA 4/8, cours Michelet F-92800 Puteaux FRANCE		Nationalité (nom de l'Etat)		Domicile (nom de l'Etat)
		FR		FR
		no de téléphone		
		no de télécopieur		
no de téléimprimeur				
3. Observations complémentaires, le cas échéant:				
4. Une copie de cette notification a été envoyée:				
<input checked="" type="checkbox"/> à l'office récepteur	<input checked="" type="checkbox"/> aux offices désignés concernés			
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de la recherche internationale	<input type="checkbox"/> aux offices élus concernés			
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de l'examen préliminaire international	<input type="checkbox"/> autre destinataire:			

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé: Athina Nickitas-Etienne no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	---

TRAITE DE OPERATION EN MATIERE

BREVETS

*(Copie Mo
le 21/5/98)*

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et
Instruction administrative 422 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

CHAILLOT, Geneviève
 Cabinet Chaillot
 16/20, avenue de l'Agent Sarre
 Boîte postale 74
 F-92703 Colombes Cedex
 FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 11 mai 2000 (11.05.00)
Référence du dossier du déposant ou du mandataire B1122WOAM1435
Demande internationale no PCT/FR00/00639

NOTIFICATION IMPORTANTE

Date du dépôt international (jour/mois/année)
16 mars 2000 (16.03.00)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:

le déposant l'inventeur le mandataire le représentant commun

Nom et adresse TOMOV, Atanas 1, rue du Tonkin Résidence Ronsard F-69100 Villeurbanne FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) FR	Domicile (nom de l'Etat) FR
	no de téléphone	
	no de télécopieur	
	no de téléimprimeur	

2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:

la personne le nom l'adresse la nationalité le domicile

Nom et adresse TOMOV, Atanas 3, Westfield Road Croydon CR0 3RH d ROYAUME-UNI	Nationalité (nom de l'Etat) FR	Domicile (nom de l'Etat) GB
	no de téléphone	
	no de télécopieur	
	no de téléimprimeur	

3. Observations complémentaires, le cas échéant:

4. Une copie de cette notification a été envoyée:

à l'office récepteur aux offices désignés concernés
 à l'administration chargée de la recherche internationale aux offices élus concernés
 à l'administration chargée de l'examen préliminaire international autre destinataire:

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé: Jean-Marie McAdams no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	--

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BRETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire B1122WOAM1435	POUR SUITE A DONNER	voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après
Demande internationale n° PCT/FR 00/00639	Date du dépôt international (<i>jour/mois/année</i>) 16/03/2000	(Date de priorité (la plus ancienne) (<i>jour/mois/année</i>)) 19/03/1999
Déposant ELF ATOCHEM S.A. et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feilles.

Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. **Base du rapport**

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
 - la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
 - contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
 - déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
 - remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
 - remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
 - La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
 - La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

- le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
- Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abréviation,

- le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des des Ins à publier avec l'abréviation est la Figure n°

- suggérée par le déposant.
- parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
- parce que cette figure caractérise mieux l'invention.



Aucune des figures n'est à publier.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 00/00639

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07F15/04 C07F9/535 B01J31/18 C08F4/26 C08F4/80
C08F10/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 B01J C07F C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	KURTEV, K. ET AL: "Ethene polymerization by binuclear nickel -ylide complexes" J. MOL. CATAL. (1994), 88(2), 141-50, XP000853888 page 145, alinéa 3.2 page 146 page 142, alinéa 2.1 page 143, alinéa 2.2 page 147; tableau 1 ---	1-6, 10-17, 21,39-43
A	BG 60 319 A (KURTEV ;TOMOV (BG)) 27 mai 1994 (1994-05-27) cité dans la demande le document en entier ---	1-49
A	BG 51 624 A (BG BURGASKI T UNI) 15 juillet 1993 (1993-07-15) le document en entier ---	1-49
	-/-	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 juillet 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/08/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Gamb, V

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT 00/00639

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 97 17380 A (MINNESOTA MINING & MFG ; BROWN KATHERINE A (US); LAMANNA WILLIAM M) 15 mai 1997 (1997-05-15) exemple 4 revendications 1,4,7,8,12 ----	1,13, 18-32
A	KEIM, WILHELM ET AL: "Reactions of chelate ylides with nickel (0) complexes" ORGANOMETALLICS (1986), 5(11), 2356-9, XP000856037 abrégé * page 2357 en bas de page les deux dernières lignes de la colonne de gauche * -----	1,7,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/00/00639

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
BG 60319	A 27-05-1994	NONE	
BG 51624	A 15-07-1993	NONE	
WO 9717380	A 15-05-1997	US 5942461 A 24-08-1999 CA 2236817 A 15-05-1997 EP 0859799 A 26-08-1998	

Expéditeur: L'ADMINISTRATION CHARGEÉE DE
L'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Destinataire:

CHAILLOT, Geneviève
CABINET CHAILLOT
16-20, avenue de l'Agent Sarre
B.P. 74
F-92703 Colombes Cedex
FRANCE

PCT

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU
RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE
INTERNATIONAL
(règle 71.1 du PCT)

Date d'expédition
(jour/mois/année) 20.06.2001

Référence du dossier du déposant ou du mandataire
B1122WOAM1435

NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale No. PCT/FR00/00639	Date du dépôt international (jour/mois/année) 16/03/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 19/03/1999
--	---	--

Déposant
ATOFINA et al.

- Il est notifié au déposant que l'administration chargée de l'examen préliminaire international a établi le rapport d'examen préliminaire international pour la demande internationale et le lui transmet ci-joint, accompagné, le cas échéant, de ces annexes.
- Une copie du présent rapport et, le cas échéant, de ses annexes est transmise au Bureau international pour communication à tous les offices élus.
- Si tel ou tel office élu l'exige, le Bureau international établira une traduction en langue anglaise du rapport (à l'exclusion des annexes de celui-ci) et la transmettra aux offices intéressés.

4. RAPPEL

Pour aborder la phase nationale auprès de chaque office élu, le déposant doit accomplir certains actes (dépôt de traduction et paiement des taxes nationales) dans le délai de 30 mois à compter de la date de priorité (ou plus tard pour ce qui concerne certains offices) (article 39.1) (voir aussi le rappel envoyé par le Bureau international dans le formulaire PCT/IB/301).

Lorsqu'une traduction de la demande internationale doit être remise à un office élu, elle doit comporter la traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international. Il appartient au déposant d'établir la traduction en question et de la remettre directement à chaque office élu intéressé.

Pour plus de précisions en ce qui concerne les délais applicables et les exigences des offices élus, voir le Volume II du Guide du déposant du PCT.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international



Office européen des brevets
D-80298 Munich
Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Fonctionnaire autorisé

Gallego, A

Tél. +49 89 2399-8102



TRAITE DE COOPÉRATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire B1122WOAM1435	POUR SUITE A DONNER		voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)
Demande internationale n° PCT/FR00/00639	Date du dépôt international (<i>jour/mois/année</i>) 16/03/2000	Date de priorité (<i>jour/mois/année</i>) 19/03/1999	
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C07F15/04			
Déposant ATOFINA et al.			

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.

2. Ce RAPPORT comprend 7 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.

- Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent 8 feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I Base du rapport
- II Priorité
- III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV Absence d'unité de l'invention
- V Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI Certains documents cités
- VII Irrégularités dans la demande internationale
- VIII Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 21/09/2000	Date d'achèvement du présent rapport 20.06.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Krattinger, B N° de téléphone +49 89 2399 8550



**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/00639

I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les éléments de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

Description, pages:

1,3,4,6-21	version initiale		
2,5	reçue(s) le	11/05/2001 avec la lettre du	07/05/2001

Revendications, N°:

5 (partie),6-15, 16 (partie)	version initiale		
1-4,5 (partie),16 (partie), 07/05/2001	reçue(s) le	11/05/2001	avec la lettre du
17-48			

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listages des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/00639

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- de la description, pages :
- des revendications, n°s :
- des dessins, feuilles :

5. Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

voir feuille séparée

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-48
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-48
	Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-48
	Non : Revendications

2. Citations et explications

voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :
voir feuille séparée

Concernant le point I

A la revendication 1 et dans son fondement page 5, la définition des composés B3 de formule (IV) a été modifiée comme suit : l'expression "les radicaux Rc à Rg et Rc' à Rg'" remplace l'expression "les radicaux Re à Rg et Re' à Rg'", introduisant ainsi l'enseignement selon lequel les radicaux Rc, Rc', Re et Re' peuvent être choisis parmi l'hydrogène, et les radicaux alkyles linéaires, etc.. Or la description et le jeu de revendication tels que déposés ne contiennent pas ces informations quant aux définitions des radicaux Rc, Rc', Re et Re'. La description ne décrit que des composés spécifiques B3 (voir revendication 9 d'origine) ou décrit seulement que Rc, Rd peuvent former des radicaux précis avec Re, Rf et Rg, idem pour Rc' et Rd' avec Re', Rf' et Rg' (voir revendication 1 d'origine). Ainsi la revendication 1 et la page 5 de la description telles que envoyées le 07-05-01 contiennent des enseignements qui s'étendent au delà de la demande telle que déposée et ne sont pas acceptables (Art. 34(2)(b) PCT).

Les autres modifications sont acceptables car elles satisfont aux conditions de l'Art. 34(2)(b) PCT.

Ainsi le présent REPI est se base sur la revendication 1 telle qu'envoyée le 07-05-01 mais comme si elle ne contenait pas la modification inacceptable décrite ci-dessus, et les revendications 2-48 telles qu'envoyées le 07-05-01.

Concernant le point V

Il est fait référence aux documents suivants:

- D1: J. Mol. Catal. (1994), 88(2), 141-50.
- D2: BG 60 319 A cité dans la demande
- D3: BG 51 624 A
- D4: WO 97 17380 A
- D5: Organometallics (1986), 5(11), 2356-9.
- D6: J. Mol. Catal. (1995), 103, 95-103.

Le D6 n'a pas été cité dans le rapport de recherche international. Une copie de ce document est jointe en annexe.

La présente demande concerne un système catalytique comprenant un ligand (A) de formule (I) et au moins un composé (B) du nickel choisi parmi les complexes de formules (II), (III) et (IV) (revendications 1-11), un procédé de polymérisation d'oléfine utilisant ce système catalytique (revendications 12-48).

Nouveauté

1. Le document D1 décrit une solution (= système) d'un ligand A et d'un composé de nickel $\text{Ni}^0(\text{COD})_2$ (= composé B) mais qui comprend en outre une phosphine alors que le système de la présente demande est constitué seulement de (A) et de (B). Ainsi au vu du contenu du document D1, l'objet des revendications de système 1-11 est nouveau.

Le procédé de polymérisation décrit dans D1 ne met pas en jeu une composition constitué de (A) et (B), mais nécessite la présence d'un complexe issu de la réaction de (A) et (B) en présence d'une phosphine. Ainsi au vu du contenu du document D1, l'objet des revendications de procédé 12-48 est nouveau.

2. L'IPEA remercie le demandeur de sa coopération pour lui avoir envoyé une traduction du document D2.

Le document D2, comme le document D1, décrit des solutions contenant le ligand (A), le complexe (B) et une phosphine. De même que dans le procédé du document D1, le procédé de polymérisation décrit dans D2 ne met pas en jeu une composition constituée de (A) et (B), mais nécessite la présence d'un complexe issu de la réaction de (A) et (B) en présence d'une phosphine.

Ainsi le contenu de document D2 n'affecte pas la nouveauté de l'objet de la présente demande.

3. Lors de l'entrée de la présente demande en phase régionale, une traduction du document D3 sera nécessaire.

4. Les atomes chélatant du ligand du système catalytique de D4 sont des atomes d'azote, alors que dans le présent procédé, il s'agit de O ou S associé à As, P ou Sb.

5. Le document D5 décrit des ligands possédant un seul site chélatant, alors que le ligand du système catalytique de la présente demande en comprend deux.

6. Le contenu de D6 étant similaires au contenu de D1, les mêmes conclusions peuvent en être tirées

7. Bilan

Au vu de ce qui précède, l'objet des revendications 1-48 est nouveau (Art. 33(2) PCT).

Néanmoins une traduction du document D3 sera nécessaire dans la phase Régionale Européenne afin de pouvoir juger de la nouveauté de manière définitive.

Activité Inventive

Les documents D1 et D2 qui sont considérés tous deux comme art antérieur le plus proche décrivent des procédés de polymérisation des oléfines mettant en jeu comme catalyseur le complexe issu de la réaction du ligand (A) sur le complexe (B) en présence d'une phosphine.

Au vu du contenu de ces documents, le problème que se propose de résoudre la présente demande est de fournir un nouveau procédé de polymérisation des oléfines.

La solution consiste en l'utilisation d'un catalyseur fabriqué *in situ* à partir de (A) et (B) seulement.

Les procédés de l'art antérieur nécessitent la présence d'un complexe particulier obtenu à partir de (A) et (B) en présence d'une phosphine. Ce complexe qui contient parmi ces ligands des phosphines est isolé et nécessite en général la présence d'un accepteur de phosphine lorsqu'il est utilisé comme catalyseur.

Comme aucun des documents de l'art antérieur ne donne des indications relatives à la modification des procédés de D1 et D2 afin d'utiliser un catalyseur produit *in situ*, l'objet des présentes revendications impliquent une activité inventive (Art. 33(3) PCT).

Concernant le point VIII

1. L'IPEA maintient que dans la revendication 1, la définition de R est insuffisante (Art. 5 et 6 PCT) puisqu'il apparaît d'après le document D1, page 145, paragraphe 3.1, lignes 3-9 que tous les ligands de type I ne peuvent réagir avec le composés de nickel. Ce point devrait être clarifier et si nécessaire, la définition de R devrait être restreinte à des formes préférées pour lesquelles l'invention est efficace puisque l'invention doit

être définie de manière claire et complète pour que l'homme de métier puisse l'exécuter.

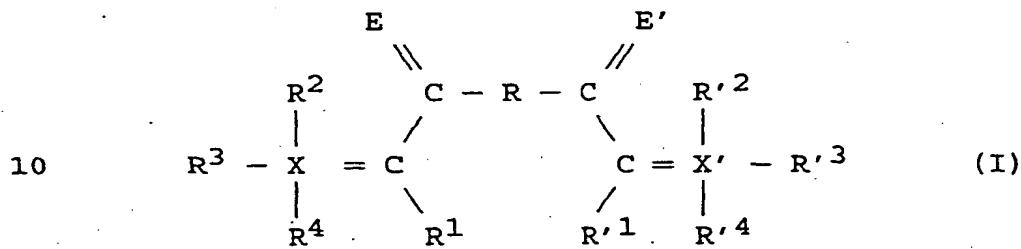
2. Une discordance apparaît entre l'objet de la revendication 12 et son fondement dans la description page 10, lignes 9-12. La description précise que la réaction a lieu dans un milieu diluant, alors que la revendication ne contient pas cette caractéristique, rendant ainsi l'objet de la revendication obscure (Art. 6 PCT). Par ailleurs si la présence d'un diluant représente un élément nécessaire à la polymérisation, la revendication devrait contenir cette caractéristique essentielle pour que l'homme de métier puisse exécuter l'invention (Art. 5 PCT).

3. L'exemple 2 n'est pas clair, car d'après les concentrations données des solutions 3 et 4, le rapport molaire devrait être de l'ordre de 2 et non pas de 9.6 (solution 4 : $2,6 \times 10 = 26$; solution 3 : $2,6 \times 5 = 13$; $26/13 = 2$). Ce point devrait être clarifié et éventuellement corrigé.

REVENDICATIONS

1 - Système catalytique caractérisé par le fait qu'il est constitué par :

5 (A) au moins un ligand représenté par la formule générale (I) :



dans laquelle :

- E et E' représentent chacun indépendamment un atome d'oxygène ou de soufre ;
- X et X' représentent chacun indépendamment un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine ;
- les radicaux R¹ et R'¹, identiques ou différents, sont choisis parmi :
 - 20 l'hydrogène ;
 - les radicaux alkyle, linéaires, ramifiés ou cycliques ;
 - les radicaux aryle ;
 - les radicaux arylalkyle ;
 - les radicaux alkylaryle ;
 - les halogènes ;
 - 25 le radical hydroxyle ;
 - les radicaux alkoxyde ;
 - C -OR', où R' représente un radical
 - 30
 - ||
 - O
- 35 hydrocarboné comprenant de 1 à 15 atomes de carbone ;
- SO₃Y, où Y est choisi parmi Li, Na, NH₄⁺, NR₄⁺ (où R" représente un radical)

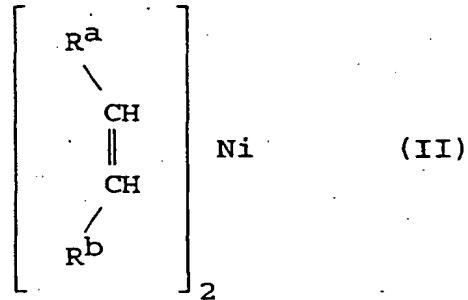
hydrocarboné comprenant de 1 à 15 atomes de carbone) ;

- les radicaux R^2 , R'^2 , R^3 , R'^3 , R^4 et R'^4 , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyle, linéaires ramifiés ou cycliques, et les radicaux arylalkyle ;
- R est un radical bivalent ; et

(B) au moins un composé du nickel choisi parmi :

(B1) les complexes de nickel de degré d'oxydation zéro, représentés par la formule générale (II) :

15



20

25

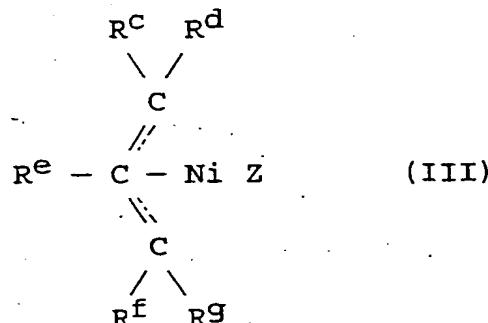
30

dans laquelle R^a et R^b représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle, linéaires, ramifiés ou cycliques, aryle, arylalkyle ou alkylaryle, pouvant posséder jusqu'à 8 atomes de carbone, R^a et R^b pouvant également former ensemble un groupement aliphatique divalent de 2 à 10 atomes de carbone et pouvant posséder jusqu'à trois doubles liaisons oléfiniques comme seules insaturations carbone-carbone ;

(B2) les nickels n-allyles, représentés par la formule générale (III) :

24

5



10

dans laquelle :

15

20

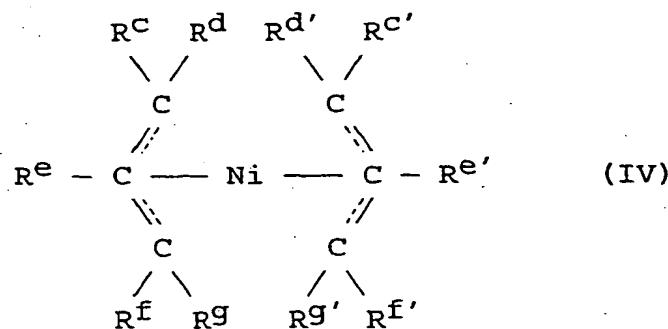
25

- les radicaux R^C , R^d , R^e , R^f , R^g , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux alkyle, linéaires, ramifiés ou cycliques, aryle, arylalkyle ou alkylaryle, ayant jusqu'à 8 atomes de carbone ;
- les lignes en pointillés représentent la délocalisation électronique sur les trois atomes de carbone contigus ;
- un radical R^C ou R^d pouvant également former avec un radical R^e ou R^f ou R^g un groupe alcène divalent ayant de 2 à 10 atomes de carbone et pouvant posséder jusqu'à trois doubles liaisons oléfiniques ; et
- Z représente un halogène, un alcoxy ou un alcanoxyloxyde ;

(B3) les composés de type bis-allyle nickel représentés par la formule générale (IV) :

30

35



dans laquelle :

- les radicaux R^C à R^G , et $R^{C'}$ à $R^{G'}$, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux alkyle, linéaires, ramifiés ou cycliques, aryle, arylalkyle ou alkylaryle ayant jusqu'à 8 atomes de carbone ;
- les lignes en pointillés représentent la délocalisation électronique sur les trois atomes de carbone contigus ;
- un radical R^C ou R^d pouvant également former avec un radical R^e ou R^f ou R^g un groupe alcène divalent ayant de 2 à 10 atomes de carbone et pouvant posséder jusqu'à trois doubles liaisons oléfiniques ;
- un radical $R^{C'}$ ou $R^{d'}$ pouvant également former avec un radical $R^{e'}$ ou $R^{f'}$ ou $R^{g'}$ un groupe alcène divalent ayant de 2 à 10 atomes de carbone et pouvant posséder jusqu'à trois doubles liaisons oléfiniques.

2 - Système catalytique selon la revendication 1, caractérisé par le fait que, dans la formule (I), E et E' sont séparés par des atomes intermédiaires liés entre eux par des liaisons covalentes ou de coordination.

25 3 - Système catalytique selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que, dans la formule (I), le nombre minimal d'atomes entre E et E' est de 3 à 40.

30 4 - Système catalytique selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé par le fait que, dans la formule (I), R est choisi parmi :

- . les radicaux hydrocarbonés bivalents comprenant de 2 à 38 atomes de carbone ; et
- . le radical 1,1'-ferrocényle éventuellement substitué.

35 5 - Système catalytique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le ligand de formule (I) comprend l'une des structures suivantes :

inerte des constituants (A) et (B) parmi les hydrocarbures aliphatiques saturés, les hydrocarbures alicycliques saturés, les hydrocarbures aromatiques et leurs mélanges.

17 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 5 16, caractérisé par le fait que le milieu réactionnel est constitué par un milieu organique.

18 - Procédé selon la revendications 13 à 16, caractérisé par le fait que le milieu réactionnel comprend une phase aqueuse liquide continue, laquelle comprend plus 10 de 30% en poids d'eau.

19 - Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait que la phase aqueuse est la seule phase liquide.

20 - Procédé selon la revendications 18, 15 caractérisé par le fait que le milieu comprend une phase organique liquide.

21 - Procédé selon l'une des revendications 17 et 20, caractérisé par le fait que l'on choisit le milieu ou la phase organique parmi :

20 - les hydrocarbures aliphatiques saturés, les hydrocarbures alicycliques saturés, les hydrocarbures aromatiques et leurs mélanges ; et
- dans la mesure où les conditions de polymérisation les conservent sous forme liquide, les α-oléfines, les 25 diènes non conjugués et leurs mélanges.

22 - Procédé selon l'une des revendications 18 à 21, caractérisé par le fait que le milieu de polymérisation comprend un agent dispersant.

23 - Procédé selon la revendication 22, 30 caractérisé par le fait que l'agent dispersant est présent jusqu'à 10% en poids par rapport au poids d'eau.

24 - Procédé selon la revendication 23, caractérisé par le fait que l'agent dispersant est présent, à raison de 0,01 à 5% en poids par rapport au poids d'eau.

35 25 - Procédé selon l'une des revendications 18 à 24, caractérisé par le fait que le milieu de polymérisation comprend un agent émulsifiant.

26 - Procédé selon la revendication 25, caractérisé par le fait que l'agent émulsifiant est présent jusqu'à 10% en poids par rapport au poids d'eau.

27 - Procédé selon la revendication 26, 5 caractérisé par le fait que l'agent émulsifiant est présent à raison de 0,01 à 5% en poids par rapport au poids d'eau.

28 - Procédé selon l'une des revendications 25 à 27, caractérisé par le fait que l'agent émulsifiant est en quantité supérieure à la concentration micellaire critique.

10 29 - Procédé selon la revendication 28, caractérisé par le fait que l'agent émulsifiant est en quantité suffisante pour que la polymérisation se déroule essentiellement dans les micelles..

30 - Procédé selon l'une des revendications 25 à 15 29, caractérisé par le fait que le milieu de polymérisation comprend une phase organique liquide et un co-tensio-actif.

31 - Procédé selon la revendication 30, caractérisé par le fait que le milieu de polymérisation comprend une phase organique liquide et un co-tensio-actif.

20 32 - Procédé selon la revendication 31, caractérisé par le fait que le co-tensio-actif présente une solubilité dans l'eau inférieure à 1×10^{-3} mole par litre à 20°C.

25 33 - Procédé selon l'une des revendications 31 et 32, caractérisé par le fait que le co-tensio-actif est présent jusqu'à 10% en poids par rapport au poids d'eau.

34 - Procédé selon l'une des revendications 31 à 33, caractérisé par le fait que le rapport de la masse d'agent émulsifiant sur celle de co-tensio-actif va de 0,5 30 à 2.

35 35 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 34, caractérisé par le fait que la concentration du constituant (A) dans le solvant inerte est comprise entre 0,1 micromole et 100 millimoles par litre de solution.

36 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 35, caractérisé par le fait que la concentration du constituant (B) dans le solvant inerte est comprise entre 0,1 micromole et 200 millimoles par litre de solution.

37 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 36, caractérisé par le fait qu'il est réalisé sous atmosphère inerte.

38 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 5 37, caractérisé par le fait que dans une étape préliminaire, on met en contact les constituants (A) et (B) en solution dans leur solvant inerte, pendant une durée de 30 secondes à 10 minutes, avant leur introduction dans le milieu réactionnel, cette étape de précontact étant réalisée sous 10 atmosphère inerte, à une température comprise entre 0 et 100 °C.

39 - Procédé selon la revendication 38, caractérisé par le fait que cette étape de précontact est réalisée à une température comprise entre 10 et 70 °C.

15 40 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 37, caractérisé par le fait que les constituants (A) et (B) qui se trouvent en solution dans leur solvant inerte, sont introduits de façon séparée dans le milieu réactionnel, celui-ci étant maintenu à une température de 0 à 100 °C.

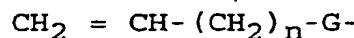
20 41 - Procédé selon la revendication 40, caractérisé par le fait que le milieu réactionnel est maintenu à une température de 10 à 70 °C.

42 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 25 41, caractérisé par le fait que l'on conduit la (co)polymérisation à une température entre 25 et 200 °C.

43 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 42, caractérisé par le fait que l'on conduit la (co)polymérisation à une pression totale absolue de 1 à 100 bars.

30 44 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 43, caractérisé par le fait que l'on introduit la ou les oléfines, sous forme liquide ou gazeuse, destinées à être polymérisées, sous agitation suffisante du milieu de polymérisation.

35 45 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 44, caractérisé par le fait que les oléfines sont choisies parmi l'éthylène, les α-oléfines, les oléfines cycliques et les composés de formule :



dans laquelle :

- n représente un nombre entier de 2 à 20 ; et
 - 5 - G représente un radical choisi parmi :
 - OH ; CHOCH₂OH ; OT ; -CF₃ ; -COOT ; -COOH ;
 - Si(OH)₃ ; -Si(OT)₃,
- T représentant un radical hydrocarboné comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

10 46 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 44, caractérisé par le fait qu'au moins une oléfine est l'éthylène.

15 47 - Procédé selon l'une des revendications 25 à 46, caractérisé par le fait que la polymérisation est réalisée en présence d'un agent émulsifiant, menant alors à un latex, le cas échéant après une étape de filtration.

48 - Procédé selon la revendication 47, caractérisé par le fait que le latex est un polyéthylène haute densité ou un polyéthylène moyenne densité ou un 20 polyéthylène basse densité.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

Expéditeur: L'ADMINISTRATION CHARGEÉE DE
L'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

par voie de poste le 2/3/01

Destinataire:

CHAILLOT, Geneviève
CABINET CHAILLOT
16-20, avenue de l'Agent Sarre
B.P. 74
F-92703 Colombes Cedex
FRANCE

PCT

OPINION ECRITE

(règle 66 du PCT)

Date d'expédition (jour/mois/année)	07.12.2000
--	------------

Référence du dossier du déposant ou du mandataire
B1122WOAM1435

DELAI DE REPONSE 3 mois à compter
de la date d'expédition indiquée ci-dessus

Demande internationale n° PCT/FR00/00639	Date du dépôt international (jour/mois/année) 16/03/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 19/03/1999
---	---	--

Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB

C07F15/04

Déposant

ATOFINA et al.

1. La présente opinion écrite est la première opinion de cette nature rédigée par l'administration chargé de l'examen préliminaire international.

2. La présente opinion contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants:

- I Base de l'opinion
- II Priorité
- III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV Absence d'unité de l'invention
- V Déclaration motivée selon la règle 66.2(a)(ii) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI Certains documents cités
- VII Irrégularités dans la demande internationale
- VIII Observations relatives à la demande internationale

3. Le déposant est invité à répondre à la présente opinion.

Quand? Voir le délai indiqué plus haut. Le déposant peut, avant l'expiration de ce délai, en demander la prorogation à l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 66.2.d).

Comment? En présentant une réponse par écrit, accompagnée le cas échéant, de modifications, conformément à la règle 66.3. Pour la forme et la langue des modifications, voir les règles 66.8 et 66.9.

En outre: Pour une possibilité additionnelle de présenter des modifications, voir la règle 66.4. Pour l'obligation faite à l'examinateur de prendre en considération des modifications ou des arguments, voir la règle 66.4 bis. Pour une communication officielle avec l'examinateur, voir la règle 66.6.

En l'absence de réponse, le rapport d'examen préliminaire international sera établi sur la base de la présente opinion.

4. La date limite d'établissement du rapport d'examen préliminaire international conformément à la règle 69.2 est le: 19/07/2001.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:

Office européen des brevets
D-80298 Munich
Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Fonctionnaire autorisé / Examinateur

Krattinger, B

Agent des formalités (y compris prolongation de délais)
Gallego, A
N° de téléphone +49 89 2399 8102



I. Base de l'opinion

1. Cette opinion a été rédigée sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans la présente opinion, comme "initiallement déposées".*) :

Description, pages:

1-21 version initiale

Revendications, N°:

1-45 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listages des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- de la description, pages :
- des revendications, n°s :
- des dessins, feuilles :

5. Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon la règle 66.2(a)(ii) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté (N) Revendications 1-6, 10-17, 21, 33-35, 39-43 : non

Activité inventive (IS) Revendications 1-45 : non

Possibilité d'application industrielle (IA) Revendications 1-45 : oui

2. Citations et explications

voir feuille séparée

VII. Irrégularités dans la demande internationale

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :
voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :
voir feuille séparée

Concernant le point V

La présente demande concerne un système catalytique (revendications 1-11) et un procédé polymérisation des oléfines utilisant ce système catalytique (revendications 12-45).

Il est fait référence aux documents suivants:

- D1: J. Mol. Catal. (1994), 88(2), 141-50.
- D2: BG 60 319 A cité dans la demande
- D3: BG 51 624 A
- D4: WO 97 17380 A
- D5: Organometallics (1986), 5(11), 2356-9.
- D6: J. Mol. Catal. (1995), 103, 95-103.

Le D6 n'a pas été cité dans le rapport de recherche international. Une copie de ce document est jointe en annexe.

Nouveauté

A. La page 1, ligne 3-5 évoque un complexe bimétallique, or d'après les revendications 10 et 14, le rapport molaire nickel/ligand peut être de 1. Ce rapport de 1 ne peut conduire à un complexe bimétallique.

Il est donc compris que le système est en fait constitué du ligand de formule I et du composé de nickel. L'atome de nickel peut complexer un ou deux sites chélatants du ligand, alors que des sites peuvent demeurer libres. Il en résulte qu'une composition peut être constituée du ligand A libre, mono et/ou dicomplexé par le nickel et du composé de nickel B "libre".

De plus, à la revendication 1, l'expression "catalytique" est équivalente à "utile comme catalyseur" et n'est pas prise en compte pour juger de la nouveauté. Un objet en tant que tel quelque soit son utilisation reste le même.

1. Le document D1 décrit une solution (= système) d'un ligand de type (I) (avec R étant 1,4-C₆H₄, 1,3-C₆H₄, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₄, 5,6-bicyclo(2,2,1)heptène-2, 1,1'ferrocényle) et d'un composé de nickel Ni⁰(COD)₂ (page 146, tableau; page 142, section 2.1; page 143, 2.2); les composants se trouvent dans un rapport nickel/ligand de 2, affectant ainsi la nouveauté de l'objet des revendications 1-6, 10 et 11.

De plus ses ligands de formule I complexés par le nickel issu de Ni(COD)2 (10 à 100 mg) sont mis en présence de Ni(COD)2 (50 à 200 mg) (page 145, 1^{er} paragraphe et page 147, tableau), affectant ainsi la nouveauté de l'objet des revendications 1-6, 10 et 11.

Ainsi le document précise que tous les ligands complexés du tableau de la page 146 (10 à 150 mg) sont mis en réaction avec un composé de Ni(COD)2 (50 à 200mg) à des températures variant de 48 à 55°C et sous des pressions variant de 4 à 25 atm, dans 100ml de solvant, sous atmosphère inerte, pour la synthèse de polyéthylène, la réaction prenant place dans des solvants tels que le toluène, le méthanol ou le méthanol à 88% (= 12 % d'eau) (tableau page 147, entrées 4-6, 9, 11,13-14, 18, 22-28 et 30-32; page 147, 1^{er} paragraphe, page 145, partie 2, ligne 1). L'oléfine est ajoutée après le système catalytique dans le milieu réactionnel.

Ainsi le contenu de D1 affecte la nouveauté de l'objet des revendications 12-17, 21, 33-35,39-43 .

Par ailleurs, les systèmes catalytiques de D1 ne comprennent pas de complexes de nickel du type B2 ou B3, ainsi l'objet des revendications 7-9 est nouveau.

La quantité maximum d'eau dans le solvant est de 12%, ainsi l'objet des revendications 18-20 est nouveau.

Le document D1 n'évoque pas d'agent dispersant, ni d'émulsifiant, ni de tensio-actif, ainsi l'objet des revendications 22-32, 44 et 45 est nouveau.

Le document D1 ne précise rien sur le temps de pré-contact entre A et B lors de la préparation de la solution les contenant, ainsi l'objet des revendications 36-38 est nouveau.

2. Il semble que le document D2 décrive des systèmes constitués de ligands et de composés de nickel tels que définis à la revendication 1 (voir page 3, figures; page 5, tableau; page 7, ligne 5). De plus le document D3 décrit un complexe préparé à partir du même ligand que ceux de la revendication 1 (page 3, figure).

Par conséquent, le contenu de D2/D3 pourrait affecter la nouveauté et l'activité inventive de la présente demande.

Si le Demandeur possède une traduction en français, anglais ou allemand de ces brevets bulgares, l'IPEA apprécierait que le Demandeur lui fournisse une copie, ceci

afin d'accélérer la procédure.

3. Les atomes chélatant du ligand du système catalytique de D4 sont des atomes d'azote, alors que dans le présente procédé, il s'agit de O ou S associé à As, P ou Sb.

4. Le document D5 décrit des ligands possédant un seul site chélatant, alors que le ligand du système catalytique de la présente demande en comprend deux.

5. Le contenu de D6 étant très similaires au contenu de D1, les mêmes conclusions peuvent en être tirées (page 96, partie expérimentale; tableau page 97; page 99, section 3.2; page 100, tableau 4; page 101, colonne gauche, ligne 19 à colonne droite, ligne 7).

6. Bilan

Au de ce qui précède, l'objet des revendications 1-6, 10-17, 21, 33-35 et 39-43 n'est pas nouveau, alors que l'objet des revendications 7-9, 18-20, 22-32, 36-38 et 44-45 est nouveau (Art. 33(2) PCT).

Activité Inventive

Le système catalytique de la présente demande pour la polymérisation d'oléfine étant identique au système catalytique des procédés des documents D1 et D6, c'est à dire à base de ligand de formule 1 et de composé de nickel B, les procédés étant identiques également, l'objet de la présente demande n'implique pas d'activité inventive (Art. 33(3) PCT).

Le Demandeur est invité à restreindre, si possible, l'objet de la demande à des formes préférées de l'invention, qui soient clairement nouvelles par rapport au contenu de D1 et D6 et pour lesquelles une activité inventive puisse être démontrée par rapport aux systèmes catalytiques et procédés de D1 et D6. Le Demandeur devrait démontrer cette activité inventive soit par argumentation soit par évidence.

Concernant le point VII

Contrairement à ce qu'exige la règle 5.1 a) ii) PCT, la description n'indique pas l'état de la technique antérieure pertinent exposé dans les documents D1 et D6 et ne cite pas ces documents.

Concernant le point VIII

1. Dans les revendications 1, 23, 25, 37, 38, 41, les expressions "pouvant", "en particulier" n'ont pas d'effet limitatif sur la portée des revendications. Ainsi la caractéristique qui suit une telle expression est considérée comme facultative. De telles expressions devraient être évitées (Art. 6 PCT).
2. Dans la revendication 1, la définition de R est insuffisante (Art. 5 et 6 PCT) puisqu'il apparaît d'après le document D1, page 145, paragraphe 3.1, lignes 3-9 que tous les ligands de type I ne peuvent réagir avec le composés de nickel. Ce point devrait être clarifier et si nécessaire, la définition de R devrait être restreinte à des formes préférées pour lesquelles l'invention est efficace puisque l'invention doit être définie de manière claire et complète pour que l'homme de métier puisse l'exécuter.
3. Une disconcordance apparaît entre l'objet de la revendication 12 et son fondement dans la description page 10, lignes 9-12. La description précise que la réaction a lieu dans un milieu diluant, alors que la revendication ne contient pas cette caractéristique, rendant ainsi l'objet de la revendication obscure (Art. 6 PCT).
4. Une disconcordance apparaît entre l'objet des revendications 36 et 37 et leur fondement dans la description page 11, lignes 21-28 puisque la description précise que les conditions de temps (objet de la revendication 36) sont nécessairement ("également", ligne 26) associées aux conditions d'atmosphère inerte et de température ((objet de la revendication 36) alors que ces différentes conditions font l'objet de deux revendications, laissant penser que l'objet de la revendication 37 est une forme particulière de l'objet de la revendication 36, rendant ainsi l'objet de la revendication obscure (Art. 6 PCT).
5. L'objet des revendications 44 et 45 n'est pas clair (Art. 6 PCT) car le texte des

revendications tente de définir l'objet de celle-ci par le résultat à atteindre. Les caractéristiques techniques nécessaires pour parvenir à ce résultat (latex ou latex particulier) devraient être ajoutées.

6. L'exemple 2 n'est pas clair, car d'après les concentrations données des solutions 3 et 4, le rapport molaire devrait être de l'ordre de 2 et non pas de 9.6 ($2,6 \times 10 = 26$; $2,6 \times 5 = 13$; $26/13 = 2$).

7. La description de la demande devrait être adaptée à toute(s) nouvelle(s) reformulation(s) des revendication(s) effectuée(s) par le Demandeur en réponse à cette lettre. Il est signalé au Demandeur que la demande ne peut être modifiée de manière que son objet s'étende au-delà de la demande telle qu'elle a été déposée (Art. 34(2)(b) PCT).

Il serait également apprécié que le Demandeur identifie clairement les modifications apportées sous forme manuscrite sur une copie des parties concernées de la demande telle que déposée.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DES REVETS

PCT

INFORMATIONS RELATIVES AUX
OFFICES ELUS QUI ONT RECU
NOTIFICATION DE LEUR ELECTION

(règle 61.3 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

CHAILLOT, Geneviève
 Cabinet Chaillot
 16/20, avenue de l'Agent Sarre
 Boîte postale 74
 F-92703 Colombes Cedex
 FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 26 octobre 2000 (26.10.00)		
Référence du dossier du déposant ou du mandataire B1/22WOAM1435		INFORMATION IMPORTANTE
Demande internationale no PCT/FR00/00639	Date du dépôt international (jour/mois/année) 16 mars 2000 (16.03.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 19 mars 1999 (19.03.99)
Déposant ATOFINA etc		

1. Le déposant est informé que le Bureau international a, conformément à l'article 31.7), notifié à chacun des offices suivants son élection:

AP :GH,GM,KE,LS,MW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW
 EP :AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE
 National :AU,BG,CA,CN,CZ,DE,DZ,IL,JP,KP,KR,MN,NO,NZ,PL,RO,RU,SE,SK,US

2. Les offices suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle ils sont notifiés de leur élection; la notification de leur élection leur sera envoyée par le Bureau international seulement à leur demande:

EA :AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM
 OA :BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG
 National :AE,AL,AM,AT,AZ,BA,BB,BR,BY,CH,CR,CU,DK,DM,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,
 GM,HR,HU,ID,IN,IS,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MW,MX,PT,SD,
 SG,SI,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

3. Il est rappelé au déposant qu'il doit aborder la "phase nationale" auprès de chacun des offices mentionnés ci-dessus avant l'expiration d'un délai de 30 mois à compter de la date de priorité. Pour ce faire, il doit payer la ou les taxes nationales et remettre, si elle est prescrite, une traduction de la demande internationale (article 39.1)a) ainsi que, le cas échéant, une traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international (article 36.3)b) et règle 74.1).

Certains offices ont fixé des délais supérieurs au délai mentionné ci-dessus. Pour des renseignements détaillés au sujet des délais applicables et des actes à accomplir à l'ouverture de la phase nationale auprès d'un office donné, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

L'ouverture de la phase régionale européenne est différée jusqu'à l'expiration d'un délai de 31 mois à compter de la date de priorité pour la totalité des Etats désignés aux fins de l'obtention d'un brevet européen.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé: R. Forax no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	--

3615624

La demande d'examen préliminaire international doit être présentée directement à l'administration chargée de l'examen préliminaire international qui est compétente ou, si plusieurs administrations sont compétentes, à l'une d'entre elles, au choix du déposant. Le déposant peut indiquer le nom complet ou le code à deux lettres de cette administration au dessus de la ligne qui suit :

IPEA/

PCT

CHAPITRE II

DEMANDE D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

selon l'article 31 du Traité de coopération en matière de brevets :

Le soussigné requiert que la demande internationale spécifiée ci-après fasse l'objet d'un examen préliminaire international conformément au Traité de coopération en matière de brevets et fait élection de tous les États éligibles sauf indication contraire.

Réservé à l'administration chargée de l'examen préliminaire international

Administration chargée de l'examen préliminaire international

Date de réception de la demande d'examen préliminaire international

Cadre n° I IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE		Référence du dossier du déposant ou du mandataire B1222WO (AM 1435)
Demande internationale n° PCT/FROO/00639	Date du dépôt international (jour/mois/année) 16 mars 2000 (16.03.00)	Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 19 mars 1999 (19.03.00)
Titre de l'invention Procédé de polymérisation des oléfines en présence de complexes du nickel et système catalytique correspondant.		
Cadre n° II DÉPOSANT(S)		
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.) ATOFINA 4/8, cours Michelet 92800 PUTEAUX FRANCE		n° de téléphone n° de télécopieur n° de télécopieur
Nationalité (nom de l'État) : FRANCE		Domicile (nom de l'État) : FRANCE
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.) TOMOV Atanas 3, Westfield Road CROYDON CRO 3RH ROYAUME-UNI		
Nationalité (nom de l'État) : FR		Domicile (nom de l'État) : GB
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.) SPITZ Roger 30, rue Jean Broquin 69006 LYON FRANCE		
Nationalité (nom de l'État) : FR		Domicile (nom de l'État) : FR
<input checked="" type="checkbox"/> D'autres déposants sont indiqués sur une feuille annexe.		

Suite du cadre n° II DÉPOSANT(S)

Si aucun des sous-cadres suivants n'est utilisé, cette feuille ne doit pas être incluse dans la demande d'examen préliminaire international

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

SAUDEMONT Thierry
18, avenue Rauski
F-64110 JURANCON
FRANCE

Nationalité (nom de l'État) :

FR

Domicile (nom de l'État) :

FR

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

Nationalité (nom de l'État) :

Domicile (nom de l'État) :

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

Nationalité (nom de l'État) :

Domicile (nom de l'État) :

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

Nationalité (nom de l'État) :

Domicile (nom de l'État) :

D'autres déposants sont indiqués sur une autre feuille annexe.

Cadre n° III MANDATAIRE OU REPRÉSENTANT COMMUN; OU ADRESSE POUR LA CORRESPONDANCE

La personne indiquée ci-dessous est mandataire représentant commun
et a été désignée à une date antérieure; elle représente aussi le ou les déposants pour l'examen préliminaire international.
 est désignée par la présente; toute désignation antérieure de mandataires ou d'un représentant commun est de ce fait révoquée.
 est désignée par la présente, spécialement pour la procédure devant l'administration chargée de l'examen préliminaire international, en sus du ou des mandataires ou du représentant commun désignés antérieurement.

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)	n° de téléphone
CHAILLOT Geneviève Cabinet CHAILLOT 16/20, avenue de l'Agent Sarre B.P. n° 74 92703 COLOMBES CEDEX FRANCE	33 1 41 19 27 77
	n° de télécopieur
	33 1 47 84 24 67
	n° de téléimprimeur

Adresse pour la correspondance : cocher cette case lorsque aucun mandataire ni représentant commun n'est ou n'a été désigné et que l'espace ci-dessus est utilisé pour indiquer une adresse spéciale à laquelle la correspondance doit être envoyée.

Cadre n° IV BASE DE L'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**Déclaration concernant les modifications :***

1. Le déposant souhaite que l'examen préliminaire international commence sur la base suivante :

la demande internationale telle qu'elle a été déposée initialement

la description telle qu'elle a été déposée initialement

telle qu'elle a été modifiée en vertu de l'article 34

les revendications telles qu'elles ont été déposées initialement

telles qu'elles ont été modifiées en vertu de l'article 19 (avec, le cas échéant, la déclaration jointe aux modifications)

telles qu'elles ont été modifiées en vertu de l'article 34

les dessins tels qu'ils ont été déposés initialement

tels qu'ils ont été modifiés en vertu de l'article 34

2. Le déposant souhaite que les modifications apportées aux revendications en vertu de l'article 19 soient considérées comme écartées.

3. Le déposant souhaite que le commencement de l'examen préliminaire international soit différé jusqu'à l'expiration d'un délai de 20 mois à compter de la date de priorité, à moins que l'administration chargée de l'examen préliminaire international ne reçoive une copie des modifications effectuées en vertu de l'article 19 ou une déclaration du déposant, aux termes de laquelle celui-ci ne souhaite pas effectuer de modifications en vertu de l'article 19 (règle 69.1.d)). (Ne pas cocher cette case lorsque le délai visé à l'article 19 a expiré.)

- * Lorsque aucune case n'est cochée, l'examen préliminaire international commencera sur la base de la demande internationale telle qu'elle a été déposée initialement ou, si l'administration chargée de l'examen préliminaire international reçoit copie des modifications apportées aux revendications en vertu de l'article 19 ou des modifications apportées à la demande internationale en vertu de l'article 34 avant d'avoir commencé à rédiger une opinion écrite ou le rapport d'examen préliminaire international, sur la base de la demande internationale ainsi modifiée.

Langue : l'examen préliminaire international sera effectué en , qui est

la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée.

la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale.

la langue de publication de la demande internationale.

la langue de la traduction (qui va être) remise aux fins de l'examen préliminaire international.

Cadre n° V ÉLECTION D'ÉTATS

Le déposant élit tous les États éligibles (c'est-à-dire tous les États qui ont été désignés et qui sont liés par le chapitre II du PCT) à l'exclusion des États ci-après que le déposant souhaite ne pas élire :

Cadre n° VI BORDEREAU

Aux fins de l'examen préliminaire international, les éléments suivants, établis dans la langue indiquée au cadre n° IV, sont joints à la présente demande d'examen :

- | | | |
|--|---|----------|
| 1. traduction de la demande internationale | : | feuilles |
| 2. modifications selon l'article 34 | : | feuilles |
| 3. copie (ou, si elle est exigée, traduction) des modifications selon l'article 19 | : | feuilles |
| 4. copie (ou, si elle est exigée, traduction) de la déclaration selon l'article 19 | : | feuilles |
| 5. lettre | : | feuilles |
| 6. autres pièces (<i>préciser</i>) | : | feuilles |

Réservé à l'administration chargée de l'examen préliminaire international

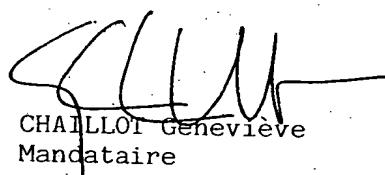
reçu	non reçu
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Le ou les éléments cochés ci-après sont aussi joints à la demande d'examen préliminaire international :

- | | |
|---|--|
| 1. <input type="checkbox"/> feuille de calcul des taxes | 4. <input type="checkbox"/> explication de l'absence d'une signature |
| 2. <input type="checkbox"/> pouvoir distinct signé | 5. <input type="checkbox"/> listage des séquences de nucléotides ou d'acides aminés sous forme déchiffrable par ordinateur |
| 3. <input type="checkbox"/> copie du pouvoir général; numéro de référence, le cas échéant : | 6. <input type="checkbox"/> autres éléments (<i>préciser</i>) : |

Cadre n° VII SIGNATURE DU DÉPOSANT, DU MANDATAIRE OU DU REPRÉSENTANT COMMUN

À côté de chaque signature, indiquer le nom du signataire et, si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la demande d'examen préliminaire international, à quel titre l'intéressé signe.



CHAILLOT Geneviève
Mandataire

Réservé à l'administration chargée de l'examen préliminaire international

- | | | |
|--|--------------------------|---|
| 1. Date effective de réception de la DEMANDE D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL : | <input type="checkbox"/> | |
| 2. Date modifiée de réception de la demande d'examen préliminaire international, en cas de CORRECTIONS apportées en vertu de la règle 60.1.b) : | <input type="checkbox"/> | |
| 3. <input type="checkbox"/> La demande d'examen préliminaire international a été reçue PLUS DE 19 mois après la date de priorité et les points 4 et 5 ne sont pas applicables. | <input type="checkbox"/> | Le déposant a été informé en conséquence. |
| 4. <input type="checkbox"/> La demande d'examen préliminaire international a été reçue dans le délai de 19 mois à compter de la date de priorité, prorogé en vertu de la règle 80.5. | <input type="checkbox"/> | |
| 5. <input type="checkbox"/> Bien que la demande d'examen préliminaire international ait été reçue plus de 19 mois après la date de priorité, le retard à l'arrivée est EXCUSÉ en vertu de la règle 82. | <input type="checkbox"/> | |

Réservé au Bureau international

Demande d'examen préliminaire international reçue de l'administration chargée de l'examen préliminaire international le :

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

Expéditeur : L'ADMINISTRATION CHARGEÉE DE
LA RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT

Destinataire CABINET CHAILLOT 16-20, avenue de l'Agent Sarre B.P. 74 F-92703 Colombes Cedex FRANCE

**NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU
RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
OU DE LA DECLARATION**

(règle 44.1 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire B122W0AM1435	Date d'expédition <i>(jour/mois/année)</i> 02/08/2000 POUR SUITE A DONNER voir les paragraphes 1 et 4 ci-après
Demande internationale n° PCT/FR 00/ 00639	Date du dépôt international <i>(jour/mois/année)</i> 16/03/2000
Déposant ELF ATOCHEM S.A. et al.	

<p>1. <input checked="" type="checkbox"/> Il est notifié au déposant que le rapport de recherche internationale a été établi et lui est transmis ci-joint.</p> <p>Dépôt de modifications et d'une déclaration selon l'article 19 : Le déposant peut, s'il le souhaite, modifier les revendications de la demande internationale (voir la règle 46):</p> <p>Quand? Le délai dans lequel les modifications doivent être déposées est de deux mois à compter de la date de transmission du rapport de recherche internationale ; pour plus de précisions, voir cependant les notes figurant sur la feuille d'accompagnement.</p> <p>Où? Directement auprès du Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse n° de télécopieur: (41-22)740.14.35</p> <p>Pour des instructions plus détaillées, voir les notes sur la feuille d'accompagnement.</p> <p>2. <input type="checkbox"/> Il est notifié au déposant qu'il ne sera pas établi de rapport de recherche internationale et la déclaration à cet effet, prévue à l'article 17.2)a), est transmise ci-joint.</p> <p>3. <input type="checkbox"/> En ce qui concerne la réserve pouvant être formulée, conformément à la règle 40.2, à l'égard du paiement d'une ou de plusieurs taxes additionnelles, il est notifié au déposant que <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> la réserve ainsi que la décision y relative ont été transmises au Bureau international en même temps que la requête du déposant tendant à ce que le texte de la réserve et celui de la décision en question soient notifiés aux offices désignés. <input type="checkbox"/> la réserve n'a encore fait l'objet d'aucune décision; dès qu'une décision aura été prise, le déposant en sera avisé. </p> <p>4. Mesure(s) consécutive(s) : Il est rappelé au déposant ce qui suit:</p> <p>Peu après l'expiration d'un délai de 18 mois à compter de la date de priorité, la demande internationale sera publiée par le Bureau international. Si le déposant souhaite éviter ou différer la publication, il doit faire parvenir au Bureau international une déclaration de retrait de la demande internationale, ou de la revendication de priorité, conformément aux règles 90bis.1 et 90bis.3, respectivement, avant l'achèvement de la préparation technique de la publication internationale.</p> <p>Dans un délai de 19 mois à compter de la date de priorité, le déposant doit présenter la demande d'examen préliminaire international s'il souhaite que l'ouverture de la phase nationale soit reportée à 30 mois à compter de la date de priorité (ou même au-delà dans certains offices).</p> <p>Dans un délai de 20 mois à compter de la date de priorité, le déposant doit accomplir les démarches prescrites pour l'ouverture de la phase nationale auprès de tous les offices désignés qui n'ont pas été élus dans la demande d'examen préliminaire international ou dans une élection ultérieure avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou qui ne pouvaient pas être élus parce qu'ils ne sont pas liés par le chapitre II.</p>	
---	--

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Philip Van Kalsbeek

NOTES RELATIVES AU FORMULAIRE PCT/ISA/220

Les présentes notes sont destinées à donner les instructions essentielles concernant le dépôt de modifications selon l'article 19. Les notes sont fondées sur les exigences du Traité de coopération en matière de brevets (PCT), du règlement d'exécution et des instructions administratives du PCT. En cas de divergence entre les présentes notes et ces exigences, ce sont ces dernières qui prennent. Pour de plus amples renseignements, on peut aussi consulter le Guide du déposant du PCT, qui est une publication de l'OMPI.

Dans les présentes notes, les termes "article", "règle" et "instruction" renvoient aux dispositions du traité, de son règlement d'exécution et des instructions administratives du PCT, respectivement.

INSTRUCTIONS CONCERNANT LES MODIFICATIONS SELON L'ARTICLE 19

Après réception du rapport de recherche internationale, le déposant a la possibilité de modifier une fois les revendications de la demande internationale. On notera cependant que, comme toutes les parties de la demande internationale (revendications, description et dessins) peuvent être modifiées au cours de la procédure d'examen préliminaire international, il n'est généralement pas nécessaire de déposer de modifications des revendications selon l'article 19 sauf, par exemple, au cas où le déposant souhaite que ces dernières soient publiées aux fins d'une protection provisoire ou a une autre raison de modifier les revendications avant la publication internationale. En outre, il convient de rappeler que l'obtention d'une protection provisoire n'est possible que dans certains Etats.

Quelles parties de la demande internationale peuvent être modifiées?

Selon l'article 19, les revendications exclusivement.

Durant la phase internationale, les revendications peuvent aussi être modifiées (ou modifiées à nouveau) selon l'article 34 auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international. La description et les dessins ne peuvent être modifiés que selon l'article 34 auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international.

Lors de l'ouverture de la phase nationale, toutes les parties de la demande internationale peuvent être modifiées selon l'article 28 ou, le cas échéant, selon l'article 41.

Quand? Dans un délai de deux mois à compter de la date de transmission du rapport de recherche internationale ou de 16 mois à compter de la date de priorité, selon l'échéance la plus tardive. Il convient cependant de noter que les modifications seront réputées avoir été reçues en temps voulu si elles parviennent au Bureau international après l'expiration du délai applicable mais avant l'achèvement de la préparation technique de la publication internationale (règle 46.1).

Où ne pas déposer les modifications?

Les modifications ne peuvent être déposées qu'auprès du Bureau international; elles ne peuvent être déposées ni auprès de l'office récepteur ni auprès de l'administration chargée de la recherche internationale (règle 46.2).

Lorsqu'une demande d'examen préliminaire international a été/est déposée, voir plus loin.

Comment? Soit en supprimant entièrement une ou plusieurs revendications, soit en ajoutant une ou plusieurs revendications nouvelles ou encore en modifiant le texte d'une ou de plusieurs des revendications telles que déposées.

Une feuille de remplacement doit être remise pour chaque feuille des revendications qui, en raison d'une ou de plusieurs modifications, diffère de la feuille initialement déposée.

Toutes les revendications figurant sur une feuille de remplacement doivent être numérotées en chiffres arabes. Si une revendication est supprimée, il n'est pas obligatoire de renumeroter les autres revendications. Chaque fois que des revendications sont renumérotées, elles doivent l'être de façon continue (instruction 205.b)).

Les modifications doivent être effectuées dans la langue dans laquelle la demande internationale est publiée.

Quels documents doivent/peuvent accompagner les modifications?

Lettre (Instruction 205.b)):

Les modifications doivent être accompagnées d'une lettre.

La lettre ne sera pas publiée avec la demande internationale et les revendications modifiées. Elle ne doit pas être confondue avec la "déclaration selon l'article 19.1)" (voir plus loin sous "Déclaration selon l'article 19.1)").

La lettre doit être rédigée en anglais ou en français, au choix du déposant. Cependant, si la langue de la demande internationale est l'anglais, la lettre doit être rédigée en anglais; si la langue de la demande internationale est le français, la lettre doit être rédigée en français.

NOTES RELATIVES AU FORMULAIRE PCT/ISA/220 (suite)

La lettre doit indiquer les différences existant entre les revendications telles que déposées et les revendications telles que modifiées. Elle doit indiquer en particulier, pour chaque revendication figurant dans la demande internationale (étant entendu que des indications identiques concernant plusieurs revendications peuvent être groupées), si

- i) la revendication n'est pas modifiée;
- ii) la revendication est supprimée;
- iii) la revendication est nouvelle;
- iv) la revendication remplace une ou plusieurs revendications telles que déposées;
- v) la revendication est le résultat de la division d'une revendication telle que déposée.

Les exemples suivants illustrent la manière dont les modifications doivent être expliquées dans la lettre d'accompagnement:

1. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 48 et qu'à la suite d'une modification de certaines revendications il s'élève à 51]:
"Revendications 1 à 15 remplacées par les revendications modifiées portant les mêmes numéros; revendications 30, 33 et 36 pas modifiées; nouvelles revendications 49 à 51 ajoutées."
2. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 15 et qu'à la suite d'une modification de toutes les revendications il s'élève à 11]:
"Revendications 1 à 15 remplacées par les revendications modifiées 1 à 11."
3. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 14 et que les modifications consistent à supprimer certaines revendications et à en ajouter de nouvelles]:
"Revendications 1 à 6 et 14 pas modifiées; revendications 7 à 13 supprimées; nouvelles revendications 15, 16 et 17 ajoutées." ou
"Revendications 7 à 13 supprimées; nouvelles revendications 15, 16 et 17 ajoutées; toutes les autres revendications pas modifiées."
4. [Lorsque plusieurs sortes de modifications sont faites]:
"Revendications 1-10 pas modifiées; revendications 11 à 13, 18 et 19 supprimées; revendications 14, 15 et 16 remplacées par la revendication modifiée 14; revendication 17 divisée en revendications modifiées 15, 16 et 17; nouvelles revendications 20 et 21 ajoutées."

"Déclaration selon l'article 19.1)" (Règle 46.4)

Les modifications peuvent être accompagnées d'une déclaration expliquant les modifications et précisant l'incidence que ces dernières peuvent avoir sur la description et sur les dessins (qui ne peuvent pas être modifiés selon l'article 19.1)).

La déclaration sera publiée avec la demande internationale et les revendications modifiées.

Elle doit être rédigée dans la langue dans laquelle la demande internationale est publiée.

Elle doit être succincte (ne pas dépasser 500 mots si elle est établie ou traduite en anglais).

Elle ne doit pas être confondue avec la lettre expliquant les différences existant entre les revendications telles que déposées et les revendications telles que modifiées, et ne la remplace pas. Elle doit figurer sur une feuille distincte et doit être munie d'un titre permettant de l'identifier comme telle, constitué de préférence des mots "Déclaration selon l'article 19.1)"

Elle ne doit contenir aucun commentaire dénigrant relatif au rapport de recherche internationale ou à la pertinence des citations que ce dernier contient. Elle ne peut se référer à des citations se rapportant à une revendication donnée et contenues dans le rapport de recherche internationale qu'en relation avec une modification de cette revendication.

Conséquence du fait qu'une demande d'examen préliminaire international ait déjà été présentée

Si, au moment du dépôt de modifications effectuées en vertu de l'article 19, une demande d'examen préliminaire international a déjà été présentée, le déposant doit de préférence, lors du dépôt des modifications auprès du Bureau international, déposer également une copie de ces modifications auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 62.2a), première phrase).

Conséquence au regard de la traduction de la demande internationale lors de l'ouverture de la phase nationale

L'attention du déposant est appelée sur le fait qu'il peut avoir à remettre aux offices désignés ou élus, lors de l'ouverture de la phase nationale, une traduction des revendications telles que modifiées en vertu de l'article 19 au lieu de la traduction des revendications telles que déposées ou en plus de celle-ci.

Pour plus de précisions sur les exigences de chaque office désigné ou élu, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS
PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire B1122WOAM1435	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/FR 00/ 00639	Date du dépôt international (<i>jour/mois/année</i>) 16/03/2000	(Date de priorité (la plus ancienne) (<i>jour/mois/année</i>)) 19/03/1999
Déposant ELF ATOCHEM S.A. et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feilles.

Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
- la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
- contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

- le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
- Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégué,

- le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégué est la Figure n°

- suggérée par le déposant.
- parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
- parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

Aucune des figures n'est à publier.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/00/00639

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C07F15/04 C07F9/535 B01J31/18 C08F4/26 C08F4/80
C08F10/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 B01J C07F C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	KURTEV, K. ET AL: "Ethene polymerization by binuclear nickel -ylide complexes" J. MOL. CATAL. (1994), 88(2), 141-50, XP000853888 page 145, alinéa 3.2 page 146 page 142, alinéa 2.1 page 143, alinéa 2.2 page 147; tableau 1 ----	1-6, 10-17, 21, 39-43
A	BG 60 319 A (KURTEV ;TOMOV (BG)) 27 mai 1994 (1994-05-27) cité dans la demande le document en entier ----	1-49
A	BG 51 624 A (BG BURGASKI T UNI) 15 juillet 1993 (1993-07-15) le document en entier ----	1-49
	-/-	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 juillet 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/08/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Gamb, V

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/F/ /00639

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 97 17380 A (MINNESOTA MINING & MFG ;BROWN KATHERINE A (US); LAMANNA WILLIAM M) 15 mai 1997 (1997-05-15) exemple 4 revendications 1,4,7,8,12 ----	1,13, 18-32
A	KEIM, WILHELM ET AL: "Reactions of chelate ylides with nickel (0) complexes" ORGANOMETALLICS (1986), 5(11), 2356-9, XP000856037 abrégué * page 2357 en bas de page les deux dernières lignes de la colonne de gauche * -----	1,7,9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/F/00639

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
BG 60319 A	27-05-1994	AUCUN	
BG 51624 A	15-07-1993	AUCUN	
WO 9717380 A	15-05-1997	US 5942461 A CA 2236817 A EP 0859799 A	24-08-1999 15-05-1997 26-08-1998

TRAITE DE L'OPERATION EN MATIERE DE BREVETS

*(Copie Mo
L21515)*

PCT

**NOTIFICATION RELATIVE
A LA PRESENTATION OU A LA TRANSMISSION
DU DOCUMENT DE PRIORITE**

(instruction administrative 411 du PCT)

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

CHAILLOT, Geneviève
 Cabinet Chaillot
 16/20, avenue de l'Agent Sarre
 Boîte postale 74
 F-92703 Colombes Cedex
 FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 14 avril 2000 (14.04.00)	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire B1122WOAM1435	NOTIFICATION IMPORTANTE
Demande internationale no PCT/FR00/00639	Date du dépôt international (jour/mois/année) 16 mars 2000 (16.03.00)
Date de publication internationale (jour/mois/année) Pas encore publiée	Date de priorité (jour/mois/année) 19 mars 1999 (19.03.99)
Déposant ELF ATOCHEM S.A. etc	

- La date de réception (sauf lorsque les lettres "NR" figurent dans la colonne de droite) par le Bureau international du ou des documents de priorité correspondant à la ou aux demandes énumérées ci-après est notifiée au déposant. Sauf indication contraire consistant en un astérisque figurant à côté d'une date de réception, ou les lettres "NR", dans la colonne de droite, le document de priorité en question a été présenté ou transmis au Bureau international d'une manière conforme à la règle 17.1.a) ou b).
- Ce formulaire met à jour et remplace toute notification relative à la présentation ou à la transmission du document de priorité qui a été envoyée précédemment.
- Un astérisque(*) figurant à côté d'une date de réception dans la colonne de droite signale un document de priorité présenté ou transmis au Bureau international mais de manière non conforme à la règle 17.1.a) ou b). Dans ce cas, l'attention du déposant est appelée sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.
- Les lettres "NR" figurant dans la colonne de droite signalent un document de priorité que le Bureau international n'a pas reçu ou que le déposant n'a pas demandé à l'office récepteur de préparer et de transmettre au Bureau international, conformément à la règle 17.1.a) ou b), respectivement. Dans ce cas, l'attention du déposant est appelée sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.

<u>Date de priorité</u>	<u>Demande de priorité n°</u>	<u>Pays, office régional ou office récepteur selon le PCT</u>	<u>Date de réception du document de priorité</u>
19 mars 1999 (19.03.99) 99/03463		FR	03 avri 2000 (03.04.00)

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé: <i>Yolaine CUSSAC</i> no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	---

TRAITE DE COOPÉRATION EN MATIERE DE BRÉVETS

(Copie
le 9/16)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

PCT

NOTIFICATION DE LA RECEPTION DE L'EXEMPLAIRE ORIGINAL

(règle 24.2.a) du PCT)

Destinataire:

CHAILLOT, Geneviève
Cabinet Chaillot
16/20, avenue de l'Agent Sarre
Boîte postale 74
F-92703 Colombes Cedex
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 14 avril 2000 (14.04.00)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire B1122WOAM1435	Demande internationale no PCT/FR00/00639

Il est notifié au déposant que le Bureau international a reçu l'exemplaire original de la demande internationale précisée ci-après.

Nom(s) du ou des déposants et de l'Etat ou des Etats pour lesquels ils sont déposants:

ELF ATOCHEM S.A. (pour tous les Etats désignés sauf US)
TOMOV, Atanas etc. (pour US seulement)

Date du dépôt international : 16 mars 2000 (16.03.00)

Date(s) de priorité revendiquée(s) : 19 mars 1999 (19.03.99)

Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international : 03 avril 2000 (03.04.00)

Liste des offices désignés :

AP : GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW
EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM
EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE
OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG
National : AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW

ATTENTION

Le déposant doit soigneusement vérifier les indications figurant dans la présente notification. En cas de divergence entre ces indications et celles que contient la demande internationale, il doit aviser immédiatement le Bureau international.

En outre, l'attention du déposant est appelée sur les renseignements donnés dans l'annexe en ce qui concerne

- les délais dans lesquels doit être abordée la phase nationale
- la confirmation des désignations faites par mesure de précaution
- les exigences relatives aux documents de priorité.

Une copie de la présente notification est envoyée à l'office récepteur et à l'administration chargée de la recherche internationale.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse n° de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé Yolaine CUSSAC n° de téléphone (41-22) 338.83.38
---	---

RENSEIGNEMENTS CONCERNANT LES DELAIS DANS LESQUELS DOIT ETRE ABORDEE LA PHASE NATIONALE

Il est rappelé au déposant qu'il doit aborder la "phase nationale" auprès de chacun des offices désignés indiqués sur la notification de la réception de l'exemplaire original (formulaire PCT/IB/301) en payant les taxes nationales et en remettant les traductions, telles qu'elles sont prescrites par les législations nationales.

Le délai d'accomplissement de ces actes de procédure est de **20 MOIS** à compter de la date de priorité ou, pour les Etats désignés qui ont été élus par le déposant dans une demande d'examen préliminaire international ou dans une élection ultérieure, de **30 MOIS** à compter de la date de priorité, à condition que cette élection ait été effectuée avant l'expiration du 19e mois à compter de la date de priorité. Certains offices désignés (ou élus) ont fixé des délais qui expirent au-delà de 20 ou 30 mois à compter de la date de priorité. D'autres offices accordent une prolongation des délais ou un délai de grâce, dans certains cas moyennant le paiement d'une taxe supplémentaire.

En plus de ces actes de procédure, le déposant devra dans certains cas satisfaire à d'autres exigences particulières applicables dans certains offices. Il appartient au déposant de veiller à remplir en temps voulu les conditions requises pour l'ouverture de la phase nationale. La majorité des offices désignés n'envoient pas de rappel à l'approche de la date limite pour aborder la phase nationale.

Des informations détaillées concernant les actes de procédure à accomplir pour aborder la phase nationale auprès de chaque office désigné, les délais applicables et la possibilité d'obtenir une prolongation des délais ou un délai de grâce et toutes autres conditions applicables figurent dans le volume II du Guide du déposant du PCT. Les exigences concernant le dépôt d'une demande d'examen préliminaire international sont exposées dans le chapitre IX du volume I du Guide du déposant du PCT.

GR et ES sont devenues liées par le chapitre II du PCT le 7 septembre 1996 et le 6 septembre 1997, respectivement, et peuvent donc être élues dans une demande d'examen préliminaire international ou dans une élection ultérieure présentée le 7 septembre 1996 (ou à une date postérieure) ou le 6 septembre 1997 (ou à une date postérieure), respectivement, quelle que soit la date de dépôt de la demande internationale (voir le second paragraphe, ci-dessus).

Veuillez noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

CONFIRMATION DES DESIGNATIONS FAITES PAR MESURE DE PRECAUTION

Seules les désignations expresses faites dans la requête conformément à la règle 4.9.a) figurent dans la présente notification. Il est important de vérifier si ces désignations ont été faites correctement. Des erreurs dans les désignations peuvent être corrigées lorsque des désignations ont été faites par mesure de précaution en vertu de la règle 4.9.b). Toute désignation ainsi faite peut être confirmée conformément aux dispositions de la règle 4.9.c) avant l'expiration d'un délai de 15 mois à compter de la date de priorité. En l'absence de confirmation, une désignation faite par mesure de précaution sera considérée comme retirée par le déposant. Il ne sera adressé aucun rappel ni invitation. Pour confirmer une désignation, il faut déposer une déclaration précisant l'Etat désigné concerné (avec l'indication de la forme de protection ou de traitement souhaitée) et payer les taxes de désignation et de confirmation. La confirmation doit parvenir à l'office récepteur dans le délai de 15 mois.

EXIGENCES RELATIVES AUX DOCUMENTS DE PRIORITE

Pour les déposants qui n'ont pas encore satisfait aux exigences relatives aux documents de priorité, il est rappelé ce qui suit.

Lorsque la priorité d'une demande nationale, régionale ou internationale antérieure est revendiquée, le déposant doit présenter une copie de cette demande antérieure, certifiée conforme par l'administration auprès de laquelle elle a été déposée ("document de priorité"), à l'office récepteur (qui la transmettra au Bureau international) ou directement au Bureau international, avant l'expiration d'un délai de 16 mois à compter de la date de priorité, étant entendu que tout document de priorité peut être présenté au Bureau international avant la date de publication de la demande internationale, auquel cas ce document sera réputé avoir été reçu par le Bureau international le dernier jour du délai de 16 mois (règle 17.1.a)).

Lorsque le document de priorité est délivré par l'office récepteur, le déposant peut, au lieu de présenter ce document, demander à l'office récepteur de le préparer et de le transmettre au Bureau international. La requête à cet effet doit être formulée avant l'expiration du délai de 16 mois et peut être soumise au paiement d'une taxe (règle 17.1.b)).

Si le document de priorité en question n'est pas fourni au Bureau international, ou si la demande adressée à l'office récepteur de préparer et de transmettre le document de priorité n'a pas été faite (et la taxe correspondante acquittée, le cas échéant) avant l'expiration du délai applicable mentionné aux paragraphes précédents, tout Etat désigné peut ne pas tenir compte de la revendication de priorité; toutefois, aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.

Lorsque plusieurs priorités sont revendiquées, la date de priorité à prendre en considération aux fins du calcul du délai de 16 mois est la date du dépôt de la demande la plus ancienne dont la priorité est revendiquée.

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference B1122WOAM1435	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR00/00639	International filing date (day/month/year) 16 March 2000 (16.03.00)	Priority date (day/month/year) 19 March 1999 (19.03.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07F 15/04, 9/535, B01J 31/18, C08F 4/26, 4/80, 10/00		
Applicant ATOFINA		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 7 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 8 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I Basis of the report
- II Priority
- III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV Lack of unity of invention
- V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI Certain documents cited
- VII Certain defects in the international application
- VIII Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 21 September 2000 (21.09.00)	Date of completion of this report 20 June 2001 (20.06.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International Application No.

PCT/FR00/00639

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

 the international application as originally filed. the description, pages 1,3,4,6-21, as originally filed,

pages _____, filed with the demand,

pages 2,5, filed with the letter of 07 May 2001 (07.05.2001),

pages _____, filed with the letter of _____

 the claims, Nos. 5(part),16-15,16(part), as originally filed,

Nos. _____, as amended under Article 19,

Nos. _____, filed with the demand,

Nos. 1-4,5(part),16(part),17- 48, filed with the letter of 11 May 2001 (11.05.2001),

Nos. _____, filed with the letter of _____

 the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,

sheets/fig _____, filed with the demand,

sheets/fig _____, filed with the letter of _____

sheets/fig _____, filed with the letter of _____

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

 the description, pages _____ the claims, Nos. _____ the drawings, sheets/fig _____

3. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT / FR / 00639

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

In Claim 1 and in the supporting passage on page 5, the definition of the compounds B3 of formula (IV) has been changed by amending the term "radicals R^e to R^g and R^{e'} to R^{g'}" to "radicals R^c to R^g and R^{c'} to R^{g'}", thus introducing the teaching that the radicals R^c, R^{c'}, R^e and R^{e'} can be chosen from among hydrogen, the group of linear alkyl radicals, etc. The description and the set of claims originally filed do not contain this information regarding the definitions of the radicals R^c, R^{c'}, R^e and R^{e'}. The description only mentions specific compounds B3 (see the original Claim 9) and states that R^c and R^d can combine with R^e, R^f or R^g to form particular radicals; the same is said of R^{c'} and R^{d'} together with R^{e'}, R^{f'} or R^{g'} (see the original Claim 1). The original Claim 1 and page 5 of the description as submitted on 7 May 2001 thus contain teachings that go beyond the scope of the application as filed and are inadmissible (PCT Article 34(2)(b)).

The other amendments are admissible because they meet the requirement of PCT Article 34(2)(b).

The present international preliminary examination report is therefore based on the version of Claim 1 submitted on 7 May 2001 without the aforementioned inadmissible amendment, and on Claims 2-48 as submitted on 7 May 2001.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORTInternational application No.
PCT/FR 00/00639**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-48	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-48	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-48	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Reference is made to the following documents:

- D1: J. Mol. Catal. (1994), 88(2), 141-50
D2: BG-A-60 319 (cited in the application)
D3: BG-A-51 624
D4: WO-A-97/17380
D5: Organometallics (1986), 5(11), 2356-9
D6: J. Mol. Catal. (1995), 103, 95-103

Document D6 is not cited in the international search report.

A copy is appended to the present report.

The application relates to a catalyst system comprising a ligand (A) of formula (I) and at least one nickel compound (B) chosen from among the complexes of formulas (II), (III) and (IV) (Claims 1-11), and also to an olefin polymerisation process using said catalyst system (Claims 12-48).

Novelty

1. Document D1 describes a solution (system) of ligand (A) and the nickel compound $\text{Ni}^0(\text{COD})_2$ (compound (B)). However, the solution according to D1 also comprises a phosphine, whereas the system according to the present application consists solely of (A) and (B). The subject matter of system Claims 1-11 is therefore novel over D1.

The polymerisation process described in D1 does not involve a composition consisting of (A) and (B), but requires a complex obtained from the reaction of (A) and (B) in the presence of a phosphine. The subject matter of process Claims 12-48 is therefore novel over D1.

2. The IPEA thanks the applicant for his co-operation in sending a translation of document D2.

D2, like D1, describes solutions containing ligand (A), complex (B) and a phosphine. As in the case of the process according to D1, the polymerisation process described in D2 does not involve a composition consisting of (A) and (B), but requires a complex obtained from the reaction of (A) and (B) in the presence of a phosphine. Thus the content of D2 does not affect the novelty of the subject matter of the present application.

3. A translation of document D3 will be required when the application enters the regional phase.
4. The chelating atoms in the ligand in the catalyst system according to D4 are nitrogen atoms, whereas in the process according to the present application they are O or S atoms associated with As, P or Sb.
5. Document D5 describes ligands that have a single chelating site, whereas the ligand in the catalyst system according to the present application has two.
6. Given that the content of document D6 is similar to that of D1, the same conclusions can be drawn in respect of D6.

7. **Assessment**

In the light of the above, the subject matter of Claims 1-48 is novel (PCT Article 33(2)). A translation of document D3

will nevertheless be required in the European regional phase so that a definitive assessment of the novelty of the invention can be made.

Inventive step

Documents D1 and D2, which are considered to be the closest prior art, describe olefin polymerisation processes involving a catalyst in the form of the complex obtained from the reaction of ligand (A) with compound (B) in the presence of a phosphine.

In the light of the teachings of these documents, the problem which the present invention sets out to solve is that of providing a novel olefin polymerisation process.

The solution involves using a catalyst prepared *in situ* from only (A) and (B).

The prior art processes require the presence of a particular complex obtained from (A) and (B) in the presence of a phosphine. This complex, in which there are phosphines among the ligands, is isolated and generally requires the presence of a phosphine acceptor when used as a catalyst.

None of the prior art documents contains anything to suggest modifying the processes according to D1 and D2 in such a way as to use a catalyst produced *in situ*. The subject matter claimed in the present application therefore involves an inventive step (PCT Article 33(3)).

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 00/00639

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. The IPEA considers the definition of R in Claim 1 to be inadequate (PCT Articles 5 and 6) because it seems from document D1 (page 145, section 3.1, lines 3-9) that not all type I ligands react with nickel compounds. This point should be clarified, and if necessary the definition of R should be restricted to the preferred embodiments in which the invention is effective, since the invention should be defined in a manner sufficiently clear and complete for a person skilled in the art to be able to carry it out.
2. There appears to be an inconsistency between the subject matter of Claim 12 and the supporting passage in the description (page 10, lines 9-12). The description specifies that the reaction takes place in a diluting medium, yet this feature is not mentioned in the claim. Claim 12 is therefore unclear (PCT Article 6). Moreover, if the presence of a diluting medium is necessary for the polymerisation process, this is an essential feature which should be included in the claim in order to enable a person skilled in the art to carry it out (PCT Article 5).
3. Example 2 is not clear because according to the concentrations specified for solutions 3 and 4 the molar ratio should be of the order of 2, not of 9.6.

$$\text{Solution 4: } 2.6 \times 10 = 26$$

$$\text{Solution 3: } 2.6 \times 5 = 13$$

$$26/13 = 2$$

This point should be clarified and, if necessary, corrected.

09/936902/ST

TRAITE DE OPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

REC'D 22 JUN 2001

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

WIPO PCT

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire B1122WOAM1435	POUR SUITE A DONNER		voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)
Demande internationale n° PCT/FR00/00639	Date du dépôt international (jour/mois/année) 16/03/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 19/03/1999	
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C07F15/04			
Déposant ATOFINA et al.			

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 7 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
- Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).
- Ces annexes comprennent 8 feuilles.
3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:
- I Base du rapport
 - II Priorité
 - III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
 - IV Absence d'unité de l'invention
 - V Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
 - VI Certains documents cités
 - VII Irrégularités dans la demande internationale
 - VIII Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 21/09/2000	Date d'achèvement du présent rapport 20.06.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international: Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Krattinger, B N° de téléphone +49 89 2399 8550



RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/00639

I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les éléments de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

Description, pages:

1,3,4,6-21 version initiale

2,5 reçue(s) le 11/05/2001 avec la lettre du 07/05/2001

Revendications, N°:

5 (partie), 6-15,
16 (partie) version initiale

1-4,5 (partie),16 (partie),
07/05/2001 reçue(s) le 11/05/2001 avec la lettre du
17-48

2. En ce qui concerne la langue, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
 - la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
 - la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les séquences de nucléotides ou d'acide aminés divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire international a été effectué sur la base du listage des séquences :

- contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
 - déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
 - remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
 - remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
 - La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
 - La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listages des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/00639

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- de la description, pages :
- des revendications, n°s :
- des dessins, feuilles :

5. Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

voir feuille séparée

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-48
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-48
	Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-48
	Non : Revendications

2. Citations et explications

voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :

voir feuille séparée

Concernant le point I

A la revendication 1 et dans son fondement page 5, la définition des composés B3 de formule (IV) a été modifiée comme suit : l'expression "les radicaux Rc à Rg et Rc' à Rg'" remplace l'expression "les radicaux Re à Rg et Re' à Rg'", introduisant ainsi l'enseignement selon lequel les radicaux Rc, Rc', Re et Re' peuvent être choisis parmi l'hydrogène, et les radicaux alkyles linéaires, etc.. Or la description et le jeu de revendication tels que déposés ne contiennent pas ces informations quant aux définitions des radicaux Rc, Rc', Re et Re'. La description ne décrit que des composés spécifiques B3 (voir revendication 9 d'origine) ou décrit seulement que Rc, Rd peuvent former des radicaux précis avec Re, Rf et Rg, idem pour Rc' et Rd' avec Re', Rf' et Rg' (voir revendication 1 d'origine). Ainsi la revendication 1 et la page 5 de la description telles que envoyées le 07-05-01 contiennent des enseignements qui s'étendent au delà de la demande telle que déposée et ne sont pas acceptables (Art. 34(2)(b) PCT).

Les autres modifications sont acceptables car elles satisfont aux conditions de l'Art. 34(2)(b) PCT.

Ainsi le présent REPI est se base sur la revendication 1 telle qu'envoyée le 07-05-01 mais comme si elle ne contenait pas la modification inacceptable décrite ci-dessus, et les revendications 2-48 telles qu'envoyées le 07-05-01.

Concernant le point V

Il est fait référence aux documents suivants:

- D1: J. Mol. Catal. (1994), 88(2), 141-50.
- D2: BG 60 319 A cité dans la demande
- D3: BG 51 624 A
- D4: WO 97 17380 A
- D5: Organometallics (1986), 5(11), 2356-9.
- D6: J. Mol. Catal. (1995), 103, 95-103.

Le D6 n'a pas été cité dans le rapport de recherche international. Une copie de ce document est jointe en annexe.

La présente demande concerne un système catalytique comprenant un ligand (A) de formule (I) et au moins un composé (B) du nickel choisi parmi les complexes de formules (II), (III) et (IV) (revendications 1-11), un procédé de polymérisation d'oléfine utilisant ce système catalytique (revendications 12-48).

Nouveauté

1. Le document D1 décrit une solution (= système) d'un ligand A et d'un composé de nickel $\text{Ni}^0(\text{COD})_2$ (= composé B) mais qui comprend en outre une phosphine alors que le système de la présente demande est constitué seulement de (A) et de (B). Ainsi au vu du contenu du document D1, l'objet des revendications de système 1-11 est nouveau.

Le procédé de polymérisation décrit dans D1 ne met pas en jeu une composition constitué de (A) et (B), mais nécessite la présence d'un complexe issu de la réaction de (A) et (B) en présence d'une phosphine. Ainsi au vu du contenu du document D1, l'objet des revendications de procédé 12-48 est nouveau.

2. L'IPEA remercie le demandeur de sa coopération pour lui avoir envoyé une traduction du document D2.

Le document D2, comme le document D1, décrit des solutions contenant le ligand (A), le complexe (B) et une phosphine. De même que dans le procédé du document D1, le procédé de polymérisation décrit dans D2 ne met pas en jeu une composition constituée de (A) et (B), mais nécessite la présence d'un complexe issu de la réaction de (A) et (B) en présence d'une phosphine.

Ainsi le contenu de document D2 n'affecte pas la nouveauté de l'objet de la présente demande.

3. Lors de l'entrée de la présente demande en phase régionale, une traduction du document D3 sera nécessaire.

4. Les atomes chélatant du ligand du système catalytique de D4 sont des atomes d'azote, alors que dans le présent procédé, il s'agit de O ou S associé à As, P ou Sb.

5. Le document D5 décrit des ligands possédant un seul site chélatant, alors que le ligand du système catalytique de la présente demande en comprend deux.

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPARÉE**

Demande internationale n° PCT/FR00/00639

6. Le contenu de D6 étant similaires au contenu de D1, les mêmes conclusions peuvent en être tirées

7. Bilan

Au vu de ce qui précède, l'objet des revendications 1-48 est nouveau (Art. 33(2) PCT).

Néanmoins une traduction du document D3 sera nécessaire dans la phase Régionale Européenne afin de pouvoir juger de la nouveauté de manière définitive.

Activité Inventive

Les documents D1 et D2 qui sont considérés tous deux comme art antérieur le plus proche décrivent des procédés de polymérisation des oléfines mettant en jeu comme catalyseur le complexe issu de la réaction du ligand (A) sur le complexe (B) en présence d'une phosphine.

Au vu du contenu de ces documents, le problème que se propose de résoudre la présente demande est de fournir un nouveau procédé de polymérisation des oléfines.

La solution consiste en l'utilisation d'un catalyseur fabriqué *in situ* à partir de (A) et (B) seulement.

Les procédés de l'art antérieur nécessitent la présence d'un complexe particulier obtenu à partir de (A) et (B) en présence d'une phosphine. Ce complexe qui contient parmi ces ligands des phosphines est isolé et nécessite en général la présence d'un accepteur de phosphine lorsqu'il est utilisé comme catalyseur.

Comme aucun des documents de l'art antérieur ne donne des indications relatives à la modification des procédés de D1 et D2 afin d'utiliser un catalyseur produit *in situ*, l'objet des présentes revendications impliquent une activité inventive (Art. 33(3) PCT).

Concernant le point VIII

1. l'IPEA maintient que dans la revendication 1, la définition de R est insuffisante (Art. 5 et 6 PCT) puisqu'il apparaît d'après le document D1, page 145, paragraphe 3.1, lignes 3-9 que tous les ligands de type I ne peuvent réagir avec le composés de nickel. Ce point devrait être clarifier et si nécessaire, la définition de R devrait être restreinte à des formes préférées pour lesquelles l'invention est efficace puisque l'invention doit

être définie de manière claire et complète pour que l'homme de métier puisse l'exécuter.

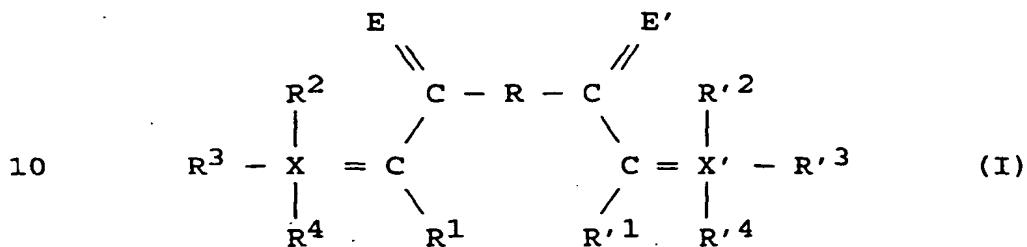
2. Une disconcordance apparaît entre l'objet de la revendication 12 et son fondement dans la description page 10, lignes 9-12. La description précise que la réaction a lieu dans un milieu diluant, alors que la revendication ne contient pas cette caractéristique, rendant ainsi l'objet de la revendication obscure (Art. 6 PCT). Par ailleurs si la présence d'un diluant représente un élément nécessaire à la polymérisation, la revendication devrait contenir cette caractéristique essentielle pour que l'homme de métier puisse exécuter l'invention (Art. 5 PCT).

3. L'exemple 2 n'est pas clair, car d'après les concentrations données des solutions 3 et 4, le rapport molaire devrait être de l'ordre de 2 et non pas de 9.6 (solution 4 : $2,6 \times 10 = 26$; solution 3 : $2,6 \times 5 = 13$; $26/13 = 2$). Ce point devrait être clarifié et éventuellement corrigé.

REVENDICATIONS

1 - Système catalytique caractérisé par le fait qu'il est constitué par :

5 (A) au moins un ligand représenté par la formule générale (I) :



dans laquelle :

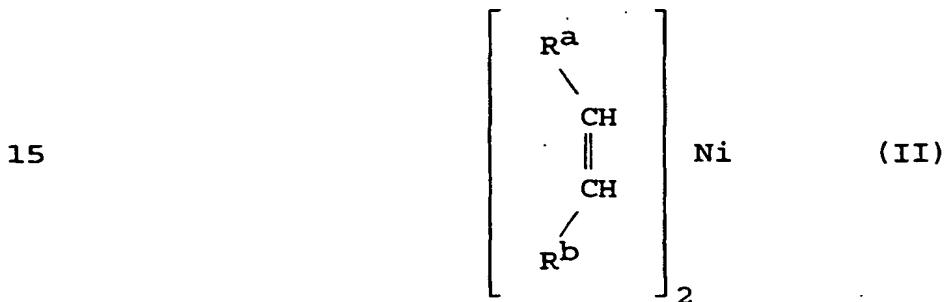
- E et E' représentent chacun indépendamment un atome d'oxygène ou de soufre ;
- X et X' représentent chacun indépendamment un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine ;
- les radicaux R¹ et R'¹, identiques ou différents, sont choisis parmi :
 - . l'hydrogène ;
 - . les radicaux alkyle, linéaires, ramifiés ou cycliques ;
 - . les radicaux aryle ;
 - . les radicaux arylalkyle ;
 - . les radicaux alkylaryle ;
 - . les halogènes ;
 - . le radical hydroxyle ;
 - . les radicaux alkoxyde ;
 - . C -OR', où R' représente un radical
 - ||
 - O
 hydrocarboné comprenant de 1 à 15 atomes de carbone ;
 - . -SO₃Y, où Y est choisi parmi Li, Na, NH₄⁺, NR₄⁺ (où R" représente un radical

hydrocarboné comprenant de 1 à 15 atomes de carbone) ;

- les radicaux R^2 , R'^2 , R^3 , R'^3 , R^4 et R'^4 , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyle, linéaires ramifiés ou cycliques, et les radicaux arylalkyle ;
- R est un radical bivalent ; et

(B) au moins un composé du nickel choisi parmi :

(B1) les complexes de nickel de degré d'oxydation zéro, représentés par la formule générale (II) :



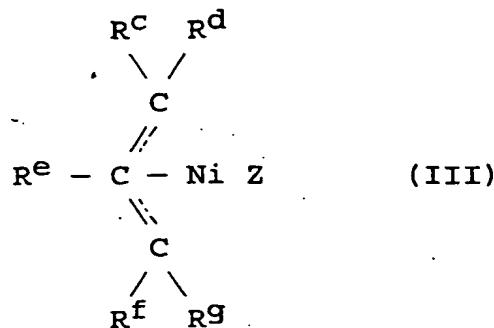
20 dans laquelle R^a et R^b représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle, linéaires, ramifiés ou cycliques, aryle, arylalkyle ou alkylaryle, pouvant posséder jusqu'à 8 atomes de carbone, R^a et R^b pouvant également former ensemble un groupement aliphatique divalent de 2 à 10 atomes de carbone et pouvant posséder jusqu'à trois doubles liaisons oléfiniques comme seules insaturations carbone-carbone ;

25

30 (B2) les nickels π -allyles, représentés par la formule générale (III) :

24

5



10

dans laquelle :

15

- les radicaux R^C , R^d , R^e , R^f , R^g , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux alkyle, linéaires, ramifiés ou cycliques, aryle, arylalkyle ou alkylaryle, ayant jusqu'à 8 atomes de carbone ;
- les lignes en pointillés représentent la délocalisation électronique sur les trois atomes de carbone contigus ;
- un radical R^C ou R^d pouvant également former avec un radical R^e ou R^f ou R^g un groupe alcène divalent ayant de 2 à 10 atomes de carbone et pouvant posséder jusqu'à trois doubles liaisons oléfiniques ; et
- Z représente un halogène, un alcoxy ou un alcanoyloxyle ;

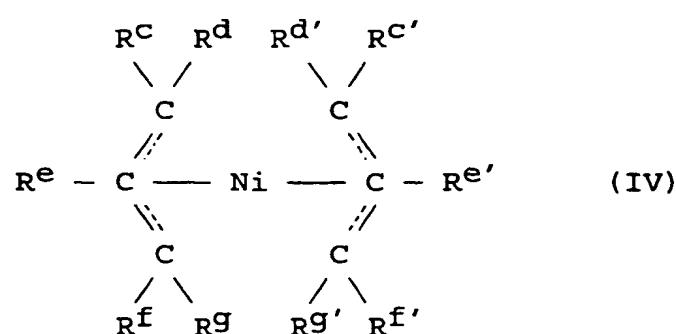
20

25

(B3) les composés de type bis-allyle nickel représentés par la formule générale (IV) :

30

35



dans laquelle :

- les radicaux R^C à R^G , et $R^{C'}$ à $R^{G'}$, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux alkyle, linéaires, ramifiés ou cycliques, aryle, arylalkyle ou alkylaryle ayant jusqu'à 8 atomes de carbone ;
- les lignes en pointillés représentent la délocalisation électronique sur les trois atomes de carbone contigus ;
- un radical R^C ou R^d pouvant également former avec un radical R^e ou R^f ou R^g un groupe alcène divalent ayant de 2 à 10 atomes de carbone et pouvant posséder jusqu'à trois doubles liaisons oléfiniques ;
- un radical $R^{C'}$ ou $R^{d'}$ pouvant également former avec un radical $R^{e'}$ ou $R^{f'}$ ou $R^{g'}$ un groupe alcène divalent ayant de 2 à 10 atomes de carbone et pouvant posséder jusqu'à trois doubles liaisons oléfiniques.

2 - Système catalytique selon la revendication 1, caractérisé par le fait que, dans la formule (I), E et E' sont séparés par des atomes intermédiaires liés entre eux par des liaisons covalentes ou de coordination.

3 - Système catalytique selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que, dans la formule (I), le nombre minimal d'atomes entre E et E' est de 3 à 40.

4 - Système catalytique selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé par le fait que, dans la formule (I), R est choisi parmi :

- . les radicaux hydrocarbonés bivalents comprenant de 2 à 38 atomes de carbone ; et
 - . le radical 1,1'-ferrocényle éventuellement substitué.
- 5 - Système catalytique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le ligand de formule (I) comprend l'une des structures suivantes :

inerte des constituants (A) et (B) parmi les hydrocarbures aliphatiques saturés, les hydrocarbures alicycliques saturés, les hydrocarbures aromatiques et leurs mélanges.

17 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 5 16, caractérisé par le fait que le milieu réactionnel est constitué par un milieu organique.

18 - Procédé selon la revendications 13 à 16, caractérisé par le fait que le milieu réactionnel comprend une phase aqueuse liquide continue, laquelle comprend plus 10 de 30% en poids d'eau.

19 - Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait que la phase aqueuse est la seule phase liquide.

20 - Procédé selon la revendications 18, 15 caractérisé par le fait que le milieu comprend une phase organique liquide.

21 - Procédé selon l'une des revendications 17 et 20, caractérisé par le fait que l'on choisit le milieu ou la phase organique parmi :

20 - les hydrocarbures aliphatiques saturés, les hydrocarbures alicycliques saturés, les hydrocarbures aromatiques et leurs mélanges ; et
- dans la mesure où les conditions de polymérisation les conservent sous forme liquide, les α -oléfines, les 25 diènes non conjugués et leurs mélanges.

22 - Procédé selon l'une des revendications 18 à 21, caractérisé par le fait que le milieu de polymérisation comprend un agent dispersant.

23 - Procédé selon la revendication 22, 30 caractérisé par le fait que l'agent dispersant est présent jusqu'à 10% en poids par rapport au poids d'eau.

24 - Procédé selon la revendication 23, caractérisé par le fait que l'agent dispersant est présent, à raison de 0,01 à 5% en poids par rapport au poids d'eau.

35 25 - Procédé selon l'une des revendications 18 à 24, caractérisé par le fait que le milieu de polymérisation comprend un agent émulsifiant.

26 - Procédé selon la revendication 25, caractérisé par le fait que l'agent émulsifiant est présent jusqu'à 10% en poids par rapport au poids d'eau.

5 27 - Procédé selon la revendication 26, caractérisé par le fait que l'agent émulsifiant est présent à raison de 0,01 à 5% en poids par rapport au poids d'eau.

28 - Procédé selon l'une des revendications 25 à 27, caractérisé par le fait que l'agent émulsifiant est en quantité supérieure à la concentration micellaire critique.

10 29 - Procédé selon la revendication 28, caractérisé par le fait que l'agent émulsifiant est en quantité suffisante pour que la polymérisation se déroule essentiellement dans les micelles.

15 30 - Procédé selon l'une des revendications 25 à 29, caractérisé par le fait que le milieu de polymérisation comprend une phase organique liquide et un co-tensio-actif.

31 - Procédé selon la revendication 30, caractérisé par le fait que le milieu de polymérisation comprend une phase organique liquide et un co-tensio-actif.

20 32 - Procédé selon la revendication 31, caractérisé par le fait que le co-tensio-actif présente une solubilité dans l'eau inférieure à 1×10^{-3} mole par litre à 20°C.

25 33 - Procédé selon l'une des revendications 31 et 32, caractérisé par le fait que le co-tensio-actif est présent jusqu'à 10% en poids par rapport au poids d'eau.

34 - Procédé selon l'une des revendications 31 à 33, caractérisé par le fait que le rapport de la masse d'agent émulsifiant sur celle de co-tensio-actif va de 0,5 à 2.

35 35 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 34, caractérisé par le fait que la concentration du constituant (A) dans le solvant inerte est comprise entre 0,1 micromole et 100 millimoles par litre de solution.

36 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 35, caractérisé par le fait que la concentration du constituant (B) dans le solvant inerte est comprise entre 0,1 micromole et 200 millimoles par litre de solution.

37 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 36, caractérisé par le fait qu'il est réalisé sous atmosphère inerte.

5 38 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 37, caractérisé par le fait que dans une étape préliminaire, on met en contact les constituants (A) et (B) en solution dans leur solvant inerte, pendant une durée de 30 secondes à 10 minutes, avant leur introduction dans le milieu réactionnel, cette étape de précontact étant réalisée sous 10 atmosphère inerte, à une température comprise entre 0 et 100°C.

15 39 - Procédé selon la revendication 38, caractérisé par le fait que cette étape de précontact est réalisée à une température comprise entre 10 et 70°C.

40 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 37, caractérisé par le fait que les constituants (A) et (B) qui se trouvent en solution dans leur solvant inerte, sont introduits de façon séparée dans le milieu réactionnel, celui-ci étant maintenu à une température de 0 à 100°C.

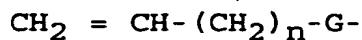
20 41 - Procédé selon la revendication 40, caractérisé par le fait que le milieu réactionnel est maintenu à une température de 10 à 70°C.

42 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 41, caractérisé par le fait que l'on conduit 25 la (co)polymérisation à une température entre 25 et 200°C.

43 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 42, caractérisé par le fait que l'on conduit la (co)polymérisation à une pression totale absolue de 1 à 100 bars.

30 44 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 43, caractérisé par le fait que l'on introduit la ou les oléfines, sous forme liquide ou gazeuse, destinées à être polymérisées, sous agitation suffisante du milieu de polymérisation.

35 45 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 44, caractérisé par le fait que les oléfines sont choisies parmi l'éthylène, les α-oléfines, les oléfines cycliques et les composés de formule :



dans laquelle :

- n représente un nombre entier de 2 à 20 ; et
 - 5 - G représente un radical choisi parmi :
 - OH ; CHOCH₂OH ; OT ; -CF₃ ; -COOT ; -COOH ;
 - Si(OH)₃ ; -Si(OT)₃,
- T représentant un radical hydrocarboné comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

10 46 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 44, caractérisé par le fait qu'au moins une oléfine est l'éthylène.

15 47 - Procédé selon l'une des revendications 25 à 46, caractérisé par le fait que la polymérisation est réalisée en présence d'un agent émulsifiant, menant alors à un latex, le cas échéant après une étape de filtration.

20 48 - Procédé selon la revendication 47, caractérisé par le fait que le latex est un polyéthylène haute densité ou un polyéthylène moyenne densité ou un polyéthylène basse densité.



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C07F 15/04, 9/535, B01J 31/18, C08F 4/26, 4/80,-10/00 A1 (11) Numéro de publication internationale: WO 00/56744
 (43) Date de publication internationale: 28 septembre 2000 (28.09.00)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00639

(22) Date de dépôt international: 16 mars 2000 (16.03.00)

(30) Données relatives à la priorité:
99/03463 19 mars 1999 (19.03.99) FR

(71) Déposant (*pour tous les Etats désignés sauf US*): ATOFINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92080 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (*US seulement*): TOMOV, Atanas [FR/GB]; 3, Westfield Road, Croydon CR0 3RH (GB); SPITZ, Roger [FR/FR]; 30, rue Jean Broquin, F-69006 Lyon (FR), SAUDEMONT, Thierry [FR/FR]; 18, avenue Rauski F-64110 Jurancq (FR).

(74) Mandataire: CHAILLOT, Geneviève; Cabinet Chaillot
16/20, avenue de l'Agent Sarre, Boîte postale 74, F-92703
Colombes Cedex (FR).

(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

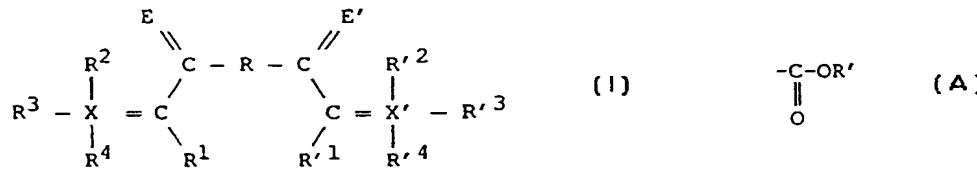
Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

(54) Title: METHOD FOR POLYMERISING OLEFINS IN THE PRESENCE OF NICKEL COMPLEXES AND CORRESPONDING CATALYTIC SYSTEM

(54) Titre: PROCEDE DE POLYMERISATION DES OLEFINES EN PRESENCE DE COMPLEXES DU NICKEL ET SYSTEME CATALYTIQUE CORRESPONDANT



(57) Abstract

The invention concerns a system consisting of (A) at least one ligand of general formula (I) and (B) at least a nickel compound selected among nickel complexes with zero oxidation level; n-allyl nickels; and bis-allyl type nickel compounds (I) wherein E, E' = O, S; X, X' = P, As, Sb; R¹, R'¹ = H, alkyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl, halogen, OH, alkoxide (A), with R' = C₁-C₁₅ hydrocarbon radical; -SO₃Y with Y = Li, Na, NH₄⁺, NR''⁴⁺ (R'' = C₁-C₁₅ hydrocarbon radical); R², R'², R³, R'³, R⁴ and R'⁴ = alkyl, arylalkyl; and R = divalent radical.

(57) Abrégé

Ce système est constitué par (A) au moins un ligand (I) et (B) au moins un composé de nickel choisi parmi les complexes du nickel de degré d'oxydation zéro; les nickelés II-allyles; et les composés de type bis-allyle nickel. Dans la formule (I) E, E' = 0, S; X, X' = P, As, Sb; R¹; R¹' = H, alkyle, aryle, arylalkyle, alkylaryle, halogène, OH, alcoxyde (A), avec R' = radical hydrocarboné en C₁-C₁₅; -SO₃Y avec Y = Li, Na, NH₄⁺, NR''₄⁺ (R'' = radical hydrocarboné en C₁-C₁₅); R², R²', R³, R³', R⁴ et R⁴' = alkyle, arylalkyle; et R = radical bivalent.

PROCÉDÉ DE POLYMÉRISATION DES OLÉFINES EN PRÉSENCE DE COMPLEXES DU NICKEL ET SYSTÈME CATALYTIQUE CORRESPONDANT.

La présente invention concerne la polymérisation des oléfines en présence d'un complexe bimétallique du 5 nickel formé *in situ*.

Les polymères de l'éthylène et autres oléfines ont un attrait commercial important. Les applications de ces polymères sont extrêmement nombreuses, allant des produits de bas poids moléculaires pour les lubrifiants et les 10 graisses, aux produits de plus hauts poids moléculaires pour la fabrication de fibres, de films, d'objets moulés, d'élastomères, etc. Dans la plupart des cas, les polymères sont obtenus par polymérisation catalytique des oléfines au moyen d'un composé à base d'un métal de transition. La 15 nature de ce composé a une très forte influence sur les propriétés du polymère, son coût, sa pureté. Etant donné l'importance des polyoléfines, il y a un besoin permanent d'améliorer les systèmes catalytiques et d'en proposer de nouveaux.

Il existe une variété de catalyseurs homogènes ou hétérogènes de polymérisation ou de copolymérisation de 20 l'éthylène. Parmi les familles les plus connues, on peut citer par exemple les catalyseurs de type "Ziegler" faisant intervenir des complexes organométalliques des métaux des groupes III et IV ou les catalyseurs de type "Philipps" 25 faisant intervenir des complexes du chrome. Mais il existe également des catalyseurs à base de nickel utilisés en particulier depuis de nombreuses années pour la production d'α-oléfines. Certains systèmes possèdent en plus une 30 certaine tolérance envers les milieux polaires.

Parmi les nombreux systèmes catalytiques exposés dans la littérature, il a été décrit par exemple l'association entre un complexe de nickel, tel que le bis-1,5-cyclooctadiène, avec des dérivés de l'acide 35 benzoïque comme l'acide 2-mercaptobenzoïque ou l'acide 3,5-diaminobenzoïque (US-A-3 637 636) ou avec des ligands organophosphorés tertiaires chélatants (US-A-3 635 937,

US-A-3 647 914) ou encore avec les acides glycoliques, thioglycoliques ou thiolactiques (US-A-3 661 803). Dans US-A-3 686 159 est décrite l'utilisation d'un complexe de nickel au degré zéro, comme de nouveau le bis-1,5-cyclooctadiène, avec un ligand ylide phosphoré. Les inventions ci-dessus ont en commun la formation *in situ* dans le milieu de polymérisation de l'espèce active.

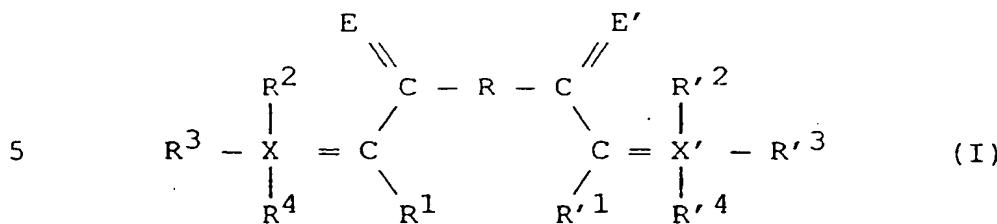
D'autres méthodes, comme dans le brevet américain US-A-4 716 205 ou le brevet bulgare BG 60319, revendentiquent des systèmes catalytiques du nickel qui peuvent être isolés, mais il est nécessaire d'introduire dans le milieu de polymérisation un composé accepteur capable d'extraire un des ligands du complexe du nickel pour le rendre actif. La technique *in situ* ne permet pas d'isoler le système catalytique de manière à identifier précisément sa structure mais la démarche a le mérite d'être simple et elle limite les manipulations des catalyseurs, qui est source de pollution.

La présente invention se rapporte à l'utilisation de nouveaux ligands qui, utilisés *in situ* avec un complexe de nickel au degré zéro en présence d'au moins une oléfine, comme l'éthylène ou un mélange d'éthylène avec une ou plusieurs autres oléfines, permettent d'obtenir une polyoléfine comme le polyéthylène ou un copolymère de l'éthylène, de haute masse, avec une très forte activité même en présence d'un milieu polaire.

La présente invention a donc d'abord pour objet un système catalytique caractérisé par le fait qu'il est constitué par :

(A) au moins un ligand pouvant être représenté par la formule générale (I) :

3



dans laquelle :

- E et E' représentent chacun indépendamment un atome d'oxygène ou de soufre ;
- X et X' représentent chacun indépendamment un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine ;
- les radicaux R¹ et R'¹, pouvant être identiques ou différents, sont choisis parmi :
 - . l'hydrogène ;
 - . les radicaux alkyle, linéaires, ramifiés ou cycliques ;
 - . les radicaux aryle ;
 - . les radicaux arylalkyle ;
 - . les radicaux alkylaryle ;
 - . les halogènes ;
 - . le radical hydroxyle ;
 - . les radicaux alkoxyde ;
 - . - C = OR', où R' représente un radical

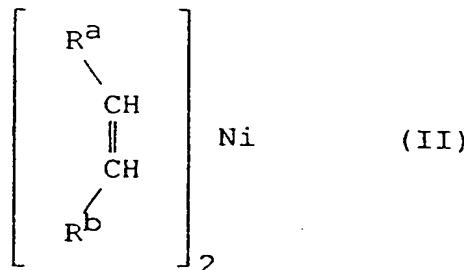
$$\begin{array}{c}
 \parallel \\
 O
 \end{array}$$
 hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone ;
 - . -SO₃Y, où Y est choisi parmi Li, Na, NH₄⁺, NR₄⁺ (où R" représente un radical hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone) ;
- les radicaux R², R'², R³, R'³, R⁴ et R'⁴, pouvant être identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyle, linéaires, ramifiés ou cycliques, et les radicaux arylalkyle ; et
- R est un radical bivalent ; et

(B) au moins un composé du nickel choisi parmi :

(B1) les complexes de nickel de degré d'oxydation zéro, pouvant être représentés par la formule générale (II) :

5

10



15

20

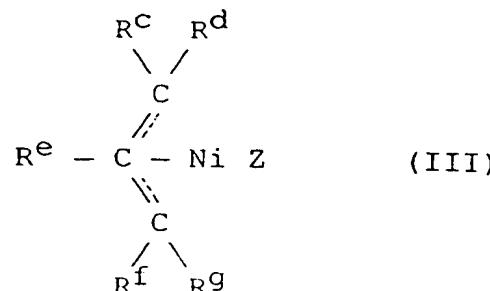
dans laquelle R^a et R^b représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle, linéaires, ramifiés ou cycliques, aryle, arylalkyle ou alkylaryle, pouvant posséder jusqu'à 8 atomes de carbone, R^a et R^b pouvant former ensemble un groupement aliphatique divalent de 2 à 10 atomes de carbone et pouvant posséder jusqu'à trois doubles liaisons oléfiniques comme seules insaturations carbone-carbone ;

25

(B2) les nickels *n*-allyles, pouvant être représentés par la formule générale (III) :

30

35



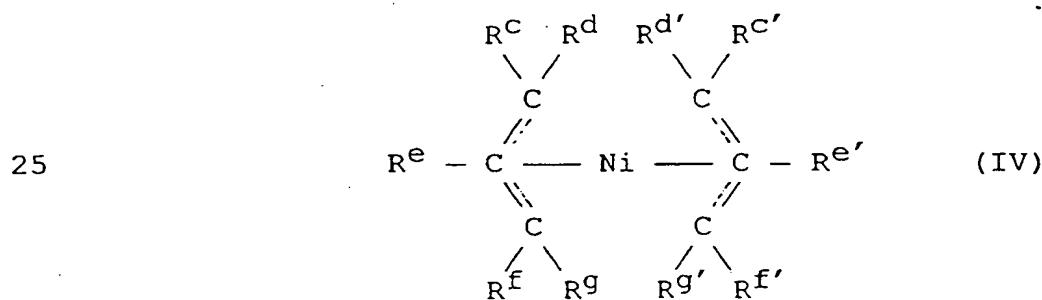
dans laquelle :

- les radicaux R^c , R^d , R^e , R^f , R^g pouvant être identiques ou différents, sont choisis parmi

l'hydrogène et les radicaux alkyle, linéaires, ramifiés ou cycliques, aryle, arylalkyle ou alkylaryle, ayant jusqu'à 8 atomes de carbone ;

- 5 - les lignes en pointillés représentent la délocalisation électronique sur les trois atomes de carbone contigus ;
- 10 - un radical R^c ou R^d pouvant former avec un radical R^e ou R^f ou R^g un groupe alcène divalent ayant de 2 à 10 atomes de carbone, de préférence de 2 à 5 atomes de carbone, et pouvant posséder jusqu'à trois doubles liaisons oléfiniques ; et
- 15 - Z représente un halogène, de préférence un atome de chlore ou de brome, un alcoxy ou un alcanoyloxyle, ces derniers pouvant notamment posséder de 1 à 10 atomes de carbone ;

(B3) les composés de type bis-allyle nickel pouvant être représentés par la formule générale (IV) :



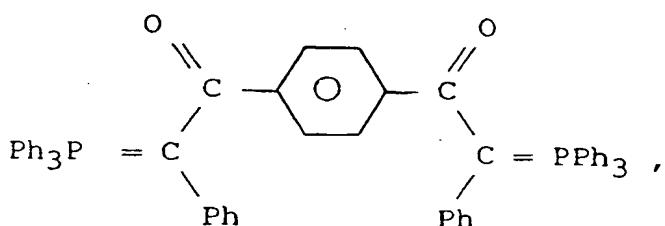
30 dans laquelle :

- les radicaux R^e à R^g , et $R^{e'}$ à $R^{g'}$, pouvant être identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux alkyle, linéaires, ramifiés ou cycliques, aryle, arylalkyle ou alkylaryle ayant jusqu'à 8 atomes de carbone ;

- les lignes en pointillés représentent la délocalisation électronique sur les trois atomes de carbone contigus ;
- un radical R^c ou R^d pouvant former avec un radical R^e ou R^f ou R^g un groupe alcène divalent ayant de 2 à 10 atomes de carbone, de préférence de 2 à 5 atomes de carbone, et pouvant posséder jusqu'à trois doubles liaisons oléfiniques ;
- un radical $R^{c'}$ ou $R^{d'}$ pouvant former avec un radical $R^{e'}$ ou $R^{f'}$ ou $R^{g'}$ un groupe alcène divalent ayant de 2 à 10 atomes de carbone, de préférence de 2 à 5 atomes de carbone, et pouvant posséder jusqu'à trois doubles liaisons oléfiniques.

Dans la formule (I), de préférence, E et E' sont séparés par des atomes intermédiaires liés entre eux par des liaisons covalentes ou de coordination ; de préférence encore, le nombre minimal d'atomes entre E et E' dans la formule (I) est de 3 à 40. Par nombre minimal d'atomes entre E et E', on entend le nombre minimal d'atomes que l'on rencontre dans la molécule lorsque l'on passe de l'atome E à l'atome E' en suivant les liaisons atome par atome. A titre d'exemple, si le ligand comprend la structure :

25



30

dans laquelle Ph représente un radical phényle, le nombre minimal d'atomes entre les atomes d'oxygène est de 6, car il n'est pas possible de rencontrer moins de 6 atomes lorsque l'on passe du premier au second oxygène.

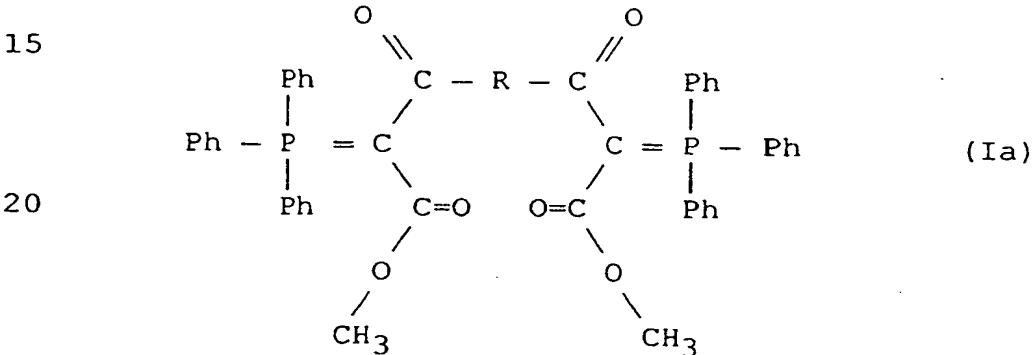
Par ailleurs, dans la formule (I), R est choisi notamment parmi :

les radicaux hydrocarbonés bivalents comprenant, par exemple, de 2 à 38 atomes de carbone, comme les radicaux alkylène, alcénylène, arylène, cycloalkylène, bicycloalkylène, alkylarylène ; et
 5 le radical 1,1'-ferrocénylène éventuellement substitué, par exemple par un ou deux radicaux monovalents comme

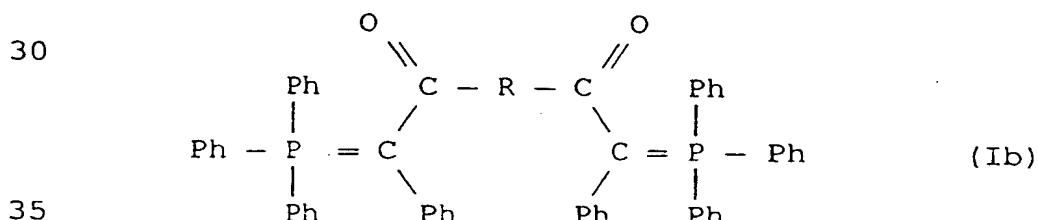
$$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$$

 10 données.

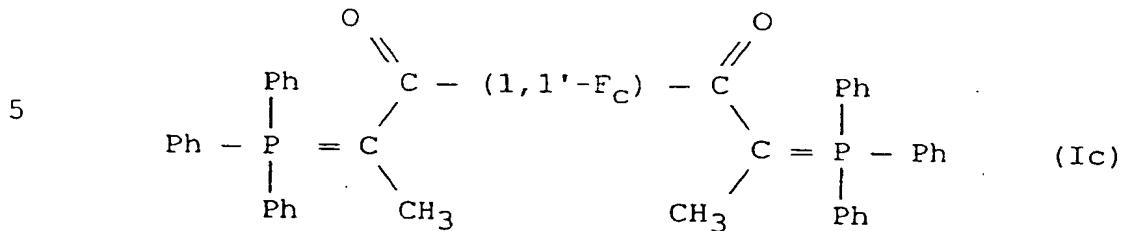
A titre d'exemples, le ligand de formule (I) peut être l'un de ceux comprenant les structures suivantes :



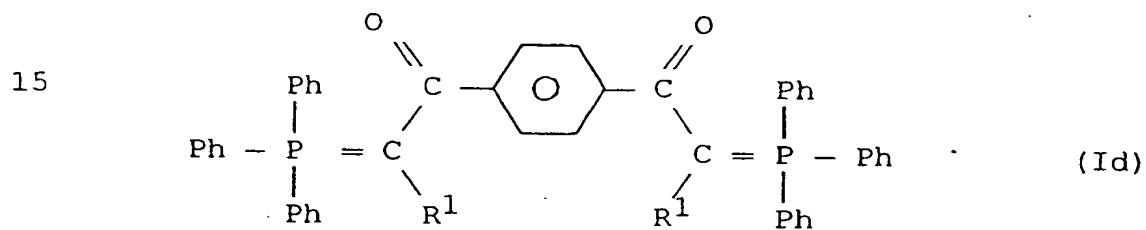
25 où R représente un radical 5,6-bicyclo[2.2.1]heptène-2 ;
 $-(\text{CH}_2)_4-$ ou $-(\text{CH}_2)_8-$;



où R représente un radical 5,6-bicyclo[2.2.1]-heptène-2 ; ou $-(\text{CH}_2)_8-$;

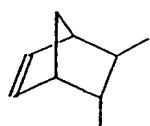


10 où $1,1'\text{-F}_C$ représente un radical-1,1'-ferrocényle ; et



20 où les R^1 représentent H ou Ph ou SO_3Na ou $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$.

Le radical 5,6-bicyclo[2.2.1]heptène-2 peut être
25 représenté par :



A titre d'exemples de composés du nickel (B₁), première famille citée de composés de nickel oléfiniques utilisables comme précurseurs catalytiques, on peut citer :
30 . le bis(1,5-cyclooctadiène)nickel(O) ;
. le bis(cyclooctatétrène)nickel(O) ; et
. le bis(1,3,7-octatriène)nickel(O).

Les nickel n-allyles (B₂) sont une autre famille de composés de nickel oléfiniques utilisables comme précurseurs catalytiques. Dans ces composés, l'entité nickel est liée à un groupe n-allyle caractérisé par la

délocalisation de la contribution électronique du groupe n-allyle sur trois atomes de carbone contigus.

Dans les composés de nickel (B2), ainsi que dans les composés de type bis-allyle nickel (B3) - constituant la 5 troisième famille des composés de nickel oléfiniques utilisables comme précurseurs catalytiques, un groupement n-allyle possède généralement de 3 à 12 atomes de carbone ne possédant pas d'autres insaturations aliphatiques, sauf s'il contient un cycle fermé.

10 A titre d'exemples de composés du nickel (B2), on peut citer :

- . le chlorure de n-allyl nickel ;
- . le bromure de n-allyl nickel ;
- . le chlorure de n-crotyl nickel ;
- 15 . le chlorure de n-méthylallyl nickel ;
- . le chlorure de n-éthylallyl nickel ;
- . le bromure de n-cyclopentylallyl nickel ;
- . le chlorure de n-cyclooctényl nickel ;
- . le chlorure de n-cyclooctadiényl nickel ;
- 20 . le bromure de n-cynnamyl nickel ;
- . le chlorure de n-phénylallyl nickel ;
- . le bromure de n-cyclohexényl nickel ;
- . le chlorure de n-cyclododécényl nickel ;
- . le chlorure de n-cyclododécatriényl nickel ;
- 25 . l'acétate de n-allyl nickel ;
- . le propionate de n-méthylallyl nickel
- . l'octoate de n-cyclooctényl nickel ;
- . le méthoxylate de n-cyclooctényl nickel ; et
- . l'éthoxylate de n-allyl nickel.

30 Bien que les halogénures (B2) ci-dessus existent probablement indépendamment sous la forme de dimères, pour la clarté de la présente description, ils sont cités sous la forme d'espèces monomériques.

A titre d'exemples de composés du nickel (B3), on 35 peut citer :

- . le nickel bis-n-allylique ;
- . le nickel bis-n-méthallylique ;
- . le nickel bis-n-cynnamyle ;

- . le nickel bis- π -octadiényle ;
- . le nickel bis- π -cyclohexényle ;
- . le nickel π -allyl- π -méthallylique ; et
- . le nickel bis- π -cyclooctatriényle.

5 De préférence, les composants (A) et (B) sont présents dans des quantités telles que le rapport molaire nickel sur ligand(s) est compris entre 1 et 100, de façon davantage préférée, entre 2 et 50.

10 La présente invention a également pour objet un procédé de polymérisation d'au moins une oléfine en présence d'un système catalytique tel que défini ci-dessus, dans un milieu diluant.

Conformément à un mode de réalisation particulièrement préféré du procédé selon l'invention,

- 15 - dans une première étape, on introduit dans un réacteur, séparément ou simultanément, chacun des constituants (A) et (B) se trouvant en solution dans un solvant inerte, ainsi que le milieu réactionnel ; et
- dans une seconde étape, on introduit le ou les oléfines, la (co)polymérisation ayant lieu à une température comprise entre 0 et 300°C, de préférence entre 25 et 250°C, et à une pression totale absolue allant de 1 à 200 bars, de préférence de 1 à 100 bars.

20 Comme indiqué ci-dessus, on introduit les constituants (A) et (B) dans un rapport molaire nickel sur ligand(s) de préférence compris entre 1 et 100, de façon davantage préférée entre 2 et 50.

25 Le solvant inerte dans lequel se trouvent les constituants (A) et (B) pour la première étape est un solvant compatible avec les opérations à mener. A titre d'exemples de tels solvants, on peut citer tous ceux compatibles avec la polymérisation des oléfines par une catalyse organométallique, en particulier les hydrocarbures aliphatiques saturés, alicycliques saturés, aromatiques, 30 comme l'isobutane, le butane, le pentane, l'hexane, l'heptane, l'isododécane, le cyclohexane, le cycloheptane, 35 le méthylcyclohexane, le méthylcycloheptane, le toluène,

l'orthoxylique, le paraxylène et tout mélange des composés ci-dessus.

Les solvants inertes de chacun des constituants (A) et (B) peuvent être identiques ou différents.

Le milieu réactionnel du procédé selon l'invention peut être constitué par un milieu organique, ou bien il peut comprendre une phase aqueuse liquide continue, laquelle comprend plus de 30% en poids d'eau. Dans ce dernier cas, la phase aqueuse peut être la seule phase liquide du milieu réactionnel (excepté les solutions des constituants (A) et (B)). Également dans ce cas, le milieu peut comprendre une phase organique liquide.

La concentration du constituant (A) dans le solvant inerte est comprise de préférence entre 0,1 micromole et 100 millimoles par litre de solution ; et la concentration du constituant (B) dans le solvant inerte est comprise de préférence entre 0,1 micromole et 200 millimoles par litre de solution.

Le procédé selon l'invention est, d'une manière générale réalisé sous atmosphère inerte.

Dans une étape préliminaire, on peut mettre en contact les constituants (A) et (B) en solution dans leur solvant inerte, pendant une durée de 30 secondes à 15 minutes, de préférence de 30 secondes à 10 minutes, avant leur introduction dans le milieu réactionnel, cette étape de précontact étant réalisée également sous atmosphère inerte, à une température comprise entre 0 et 100°C, en particulier entre 10 et 70°C.

Les constituants (A) et (B) qui se trouvent en solution dans leur solvant inerte, peuvent également être introduits de façon séparée sans ordre préférentiel dans le milieu réactionnel, celui-ci étant maintenu à une température de 0 à 100°C, en particulier de 10 à 70°C.

On peut choisir le milieu de polymérisation (milieu organique) ou la phase organique d'un milieu de polymérisation comprenant une phase aqueuse liquide parmi :

- les hydrocarbures aliphatiques saturés, les hydrocarbures alicycliques saturés, les hydrocarbures

aromatiques et leurs mélanges, en particulier parmi l'isobutane, le butane, le pentane, l'hexane, l'heptane, l'isododécane, le cyclohexane, le cycloheptane, le méthylcyclohexane, le méthylcycloheptane, le toluène, l'orthoxylyne, le paraxylène et tout mélange de ces composés ; et

5 - dans la mesure où les conditions de polymérisation les conservent sous forme liquide, les α -oléfines, telles que le propylène, le butène, l'hexène ou le 4-méthyl pentène-1, les diènes non conjugués, tels que le 1,9-décadiène, le 1,5-hexadiène, le 1,13-tétradécadiène, le biscyclo(2,2,1)-hepta-2,5-diène, et leurs mélanges.

10

Ce milieu organique pourrait également être choisi parmi les alcools, étant par exemple un monoalcool ou un diol, comprenant par exemple 5 à 20 atomes de carbone ; les éthers comprenant par exemple 3 à 15 atomes de carbone, comme par exemple le tétrahydrofurane ou le dioxanne ; et les esters comprenant par exemple de 2 à 15 atomes de carbone, comme par exemple l'acétate d'éthyle ou de butyle

15 ou de vinyle, ou l'acrylate de méthyle.

Dans le cas où le milieu de polymérisation comprend une phase aqueuse, au cours de la polymérisation, le milieu de polymérisation comprend ladite phase aqueuse liquide, une phase solide constituée par le polymère solide

20 issu de la polymérisation, et comprend également, suivant l'état physique de l'oléfine à polymériser, au moins une autre phase gazeuse et/ou une autre phase liquide. Si une oléfine à polymériser est liquide dans les conditions de température et de pression de la polymérisation, cette

25 oléfine pourra faire partie d'une phase organique liquide distincte de la phase aqueuse liquide. Un telle phase organique liquide peut également comprendre un solvant organique, tel que ceux indiqués ci-dessus, de ladite oléfine.

30 Les constituants de l'éventuelle phase organique liquide sont suffisamment insolubles dans l'eau pour que, compte tenu de sa quantité mise en jeu, la phase aqueuse contienne toujours plus de 30 % d'eau.

Pour le cas où le milieu de polymérisation comprend deux phases liquides distinctes, celle-ci peuvent par exemple être en présence de façon que la phase différente de la phase aqueuse représente 1 à 50 % du volume 5 de la phase aqueuse.

La phase aqueuse peut comprendre au moins 40 %, voire au moins 50 %, voire au moins 60 %, voire au moins 70 %, voire au moins 80 % en poids d'eau.

La phase aqueuse peut comprendre sous forme 10 solubilisée un composé organique pouvant être un alcool ou une cétone ou un diol tel qu'un glycol, par exemple l'éthylène glycol, ou le propane diol ou le butane diol. Ce composé organique peut avoir pour fonction d'augmenter la solubilité de l'oléfine à polymériser dans la phase aqueuse.

15 Le milieu de polymérisation est de préférence agité. L'agitation est de préférence suffisante pour répartir les différentes phases de façon uniforme dans le réacteur.

Au moins un agent dispersant peut être ajouté au 20 milieu de polymérisation. Un tel agent dispersant peut en particulier être utilisé lorsque la milieu de polymérisation comprend une phase organique liquide, auquel cas il aide à la dispersion de ladite phase organique liquide sous forme de gouttelettes entourées par la phase aqueuse continue.

25 Dans ce cas, les constituants (A) et (B) ayant été principalement solubilisés dans la phase organique liquide, la polymérisation se déroule principalement dans les gouttelettes, ces dernières présentant généralement un diamètre moyen compris entre 100 µm et 3 millimètres.

30 L'agent dispersant peut être l'un de ceux connus pour avoir cette fonction, comme par exemple un alcool polyvinylique, la méthycellulose, une gélatine, le kaolin, le sulfate de baryum, l'hydroxyapatite, le silicate de magnésium, le phosphate tricalcique, ou une combinaison de 35 plusieurs de ces agents dispersants.

L'agent dispersant peut être introduit dans le milieu de polymérisation jusqu'à 10 % en poids par rapport

d'eau utilisé et de préférence de 0,01 % à 5 % en poids par rapport au poids d'eau utilisé.

Au moins un agent émulsifiant peut être ajouté au milieu polymérisation. L'usage d'un tel agent émulsifiant 5 est en particulier recommandé lorsque l'on souhaite que la polymérisation mène à un latex, c'est-à-dire à un ensemble de particules de polymère présentant un diamètre moyen en nombre inférieur à 1 micromètre, lesdites particules étant dispersées dans la phase aqueuse. Lorsqu'un agent 10 émulsifiant est utilisé, il n'est généralement pas nécessaire que le milieu de polymérisation contienne un agent dispersant.

A titre d'agent émulsifiant, on peut utiliser l'un quelconque des agents tensio-actifs connus qu'il soient 15 anioniques, non-anioniques ou même cationiques. En particulier, on peut choisir l'agent émulsifiant parmi les anioniques tels que les sels de sodium ou de potassium d'acides gras, notamment le laurate de sodium, le stéarate de sodium, le palmitate de sodium, l'oléate de sodium, les 20 sulfates mixtes de sodium ou de potassium et d'alcool gras, notamment le laurylsulfate de sodium, les sels de sodium ou de potassium d'esters sulfosucciniques, les sels de sodium ou de potassium des acides alkylarylsulfoniques, notamment le dodécylbenzène sulfonate de sodium, et les sels de sodium 25 ou de potassium de monosulfonates de monoglycérides gras, ou encore parmi les tensio-actifs non ioniques tels que les produits de réaction entre l'oxyde d'éthylène et les alkylphénols. On peut bien entendu utiliser des mélanges de tels agents tensio-actifs.

30 L'agent émulsifiant peut être introduit dans le milieu de polymérisation jusqu'à 10 % en poids par rapport au poids d'eau, et de préférence de 0,01 % à 5 % en poids par rapport au poids d'eau.

Dans un tel procédé comprenant un agent 35 émulsifiant et une phase organique liquide, les constituants (A) et (B) ayant été principalement solubilisés dans ladite phase organique liquide, l'agent émulsifiant étant en quantité supérieure à la concentration micellaire critique,

la polymérisation se déroule dans les gouttelettes de phase organique liquide, lesquelles présentent généralement un diamètre moyen compris entre 1 μm et 1000 μm , et dans les micelles lesquelles présentent généralement un diamètre moyen compris entre 1 nanomètre et 100 nanomètres. Un tel procédé est similaire au procédé dit de "polymérisation radicalaire en émulsion" sauf qu'il n'est pas radicalaire. Lorsque dans un tel procédé, on augmente la concentration en agent émulsifiant, on augmente l'importance relative de la polymérisation se déroulant dans les micelles et l'on favorise la formation d'un latex en fin de polymérisation. Dans ce cas de la présence d'une phase organique liquide, lorsque la quantité d'agent émulsifiant est telle que toute la phase organique liquide est présente dans les micelles, le procédé est similaire au procédé dit de "polymérisation radicalaire en microémulsion" sauf que la polymérisation n'est pas radicalaire.

Pour le cas où le milieu de polymérisation comprend une base organique liquide et un agent émulsifiant, il est possible d'ajouter au milieu un co-tensio-actif comme on le fait pour les procédés de polymérisation en miniémulsion. Un tel co-tensio-actif présente généralement une solubilité dans l'eau inférieure à 1×10^{-3} mole par litre à 20°C. Un tel co-tensio-actif peut, par exemple, être l'hexadécane ou l'alcool cétylique. Il peut être présent jusqu'à 10% en poids par rapport au poids d'eau et de préférence le rapport de la masse d'agent émulsifiant sur celle de co-tensio-actif va de 0,5 à 2. La présence de ce co-tensio-actif permet, grâce également à un cisaillement suffisant du milieu, l'obtention de gouttelettes de phase organique liquide inférieures à 1 μm et favorise la formation d'un latex en fin de polymérisation. Le cisaillement suffisant peut par exemple être obtenu par ultrasons ou par un homogénéisateur (comme un appareil du type ultraturax ou diax 600 de la société Heidolph). Une fois obtenue la taille caractéristique (<1 μm) des gouttelettes, l'agitation peut être poursuivie avec un

cisaillement moins vigoureux, du type des cisaillements utilisés pour les procédés de polymérisation en suspension.

Pour le cas où un solvant organique a été utilisé celui-ci peut, si cela est souhaité, être éliminé par 5 évaporation.

Le procédé selon l'invention mène à des particules de polymère dont le diamètre peut aller de 10 nanomètres à 5 millimètres.

Pour le cas où la polymérisation comprend un agent 10 émulsifiant, un latex est obtenu. A l'issue de la polymérisation réalisée en présence d'un agent émulsifiant, le latex contient éventuellement des particules ayant tendance à décanter et il peut être souhaité de procéder à une séparation, par exemple par filtration de façon à 15 éliminer ces particules ne faisant pas partie du latex.

Les conditions de polymérisation, à savoir quantité des ingrédients dans le milieu de polymérisation et degré de conversion de monomère en polymère, peuvent être adaptées de façon que le latex présente un taux de solide 20 allant de 0,1 à 50% en poids.

L'oléfine destinée à être polymérisée est introduite sous agitation suffisante du milieu de polymérisation, par exemple une agitation allant de 10 à 10 000 révolutions par minute. L'oléfine peut être 25 introduite sous forme liquide ou gazeuse, suivant son état physique.

Les températures et pressions de polymérisation ont été indiquées ci-dessus.

Pour le cas où seul l'éthylène est polymérisé, un 30 homopolyéthylène haute densité est obtenu. La polymérisation de l'éthylène avec au moins une autre oléfine que l'éthylène mène à l'obtention d'un polymère de l'éthylène de plus faible densité que l'homopolyéthylène haute densité précédemment évoqué. Suivant la quantité et 35 la nature du ou des comonomère(s) de l'éthylène, il est donc possible d'obtenir un polymère de l'éthylène haute densité (polyéthylène haute densité), ou un polymère de l'éthylène moyenne densité (polyéthylène moyenne densité) voire, à fort

taux de comonomère, un polymère de l'éthylène basse densité (polyéthylène basse densité).

Comme cela est d'usage pour les polymères de l'éthylène, on entend par "haute densité" le fait que la densité soit supérieure à 0,940, par moyenne densité le fait que la densité aille de 0,925 à 0,940 et par basse densité le fait que la densité soit inférieure à 0,925.

La polymérisation peut donc mener à un latex d'au moins une oléfine, c'est-à-dire à un polymère comprenant des unités polymérisées d'au moins une oléfine, le cas échéant avec d'autres unités de monomère polymérisé. En particulier, si au moins une oléfine est l'éthylène, un latex d'un polymère de l'éthylène peut être obtenu.

Le procédé selon l'invention peut donc mener à un latex d'un polymère de l'éthylène haute densité ou à un latex d'un polymère de l'éthylène moyenne densité, voire d'un polymère de l'éthylène basse densité.

Dans le cadre de la présente demande, le terme polymère doit être pris dans son sens général, de sorte qu'il recouvre les homopolymères copolymères, interpolymères et mélanges de polymères. Le terme polymérisation doit également être pris dans un sens général équivalent.

L'ensemble des oléfines comprend celui des α-oléfines. Comme oléfines, on peut citer l'éthylène, le propylène, le cyclopentène, le 1-hexène, le 3-méthyl-1-pentène, le 4-méthyl-1-pentène, le 1,4-hexadiène, le 1,9-décadiène, le 1-octène, le 1-décène, et les oléfines cycliques comme le cyclohexène. L'ensemble des oléfines inclut également les composés de formule $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{G}$ dans laquelle n représente un nombre entier allant de 2 à 20, et G représente un radical pouvant être choisi dans la liste suivante :

-OH, -CHOHCH₂OH, -OT, -CF₃, -COOT, -COOH, -Si(OH)₃, -Si(OT)₃, T représentant un radical hydrocarboné comprenant de 1 à 20 atomes de carbone. On mentionne en particulier les cas où au moins une oléfine est l'éthylène.

Le procédé selon l'invention peut être mené en discontinu (batch en anglais), en semi continu ou en continu.

Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces exemples, on a utilisé les abréviations suivantes :

- Masse moléculaire moyenne en poids : \overline{M}_w
- Polymolécularité (masse moléculaire moyenne en poids/masse moléculaire moyenne en nombre) : $\overline{M}_w/\overline{M}_n$.

10 EXEMPLE 1 : Polymérisation de l'éthylène

Dans un tube de Schlenck de 200 ml, sous atmosphère d'azote, on place 42 ml de toluène et 67 mg du ligand *exo,endo*-2,3-bis[2-méthoxycarbonyl-2-(triphenylphosphoranylidène)acétyl]bicyclo(2,2,1)heptène-5, soit une concentration de 1,9 μ mole/ml (Solution 1).

Dans un second tube de Schlenck de 200 ml, on place 41,2 ml de toluène et 56 mg de bis (1,5-cyclooctadiényl)nickel, soit une concentration de 4,9 μ moles/ml (Solution 2).

20 Dans un réacteur métallique de 1 litre, muni d'une agitation, on introduit à température ambiante, successivement, sous atmosphère d'azote et sous agitation de 250 tpm, 500 ml de toluène, 10 ml de Solution 2, et 5 ml de Solution 1, soit un rapport molaire nickel/ligand de 5. 25 Le milieu réactionnel est ensuite maintenu sous 1 bar d'azote et à 65°C pendant 10 minutes.

On introduit ensuite de l'éthylène de manière à avoir une pression absolue dans le réacteur de 5 bars. La pression est maintenue constante tout au long de la 30 polymérisation grâce à une alimentation continue d'éthylène dans le réacteur.

Après une heure de polymérisation, on récupère 86 g de polyéthylène, soit une productivité de $8,8 \times 10^6$ g de polymère/mole de ligand.

35 Le polyéthylène présente les caractéristiques suivantes :

- $\overline{M_w} = 35\ 600$ g/mole ;
- $\overline{M_w}/\overline{M_n} = 10,2$;
- Point de fusion (mesuré par DSC - Differential Scanning Calorimetry) = $129,4^\circ\text{C}$

5 EXEMPLE 2 : Polymérisation du propylène

Dans un tube de Schlenck de 200 ml, sous atmosphère d'azote, on place 51 ml de toluène et 86 mg du ligand *exo,endo*-2,3-bis[2-méthoxycarbonyl-2-(triphenylphosphoranylidène)acétyl]bicyclo(2,2,1)heptène-5, soit une 10 concentration de 2,6 $\mu\text{mole}/\text{ml}$ (Solution 3).

Dans un second tube de Schlenck de 200 ml, on place 37,1 ml de toluène et 101 mg de bis (1,5-cyclooctadiényl)nickel, soit une concentration de 2,6 $\mu\text{moles}/\text{ml}$ (Solution 4).

15 Dans un réacteur métallique de 1 litre, muni d'une agitation, on introduit à température ambiante, successivement, sous atmosphère d'azote et sous agitation de 250 tpm, 500 ml de toluène, 10 ml de Solution 4, et 5 ml de Solution 3, soit un rapport molaire nickel/ligand de 9,6. 20 Le milieu réactionnel est ensuite maintenu sous 1 bar d'azote et à 65°C pendant 10 minutes.

On introduit ensuite du polypropylène de manière à avoir une pression absolue dans le réacteur de 5 bars. La pression est maintenue constante tout au long de la 25 polymérisation grâce à une alimentation continue de polypropylène dans le réacteur.

Après une heure de polymérisation, on récupère une solution jaunâtre qui, après évaporation, fournit 1 g d'un polymère ayant l'aspect d'une graisse. La productivité est 30 de $0,1 \times 10^6$ g de polymère/mole de ligand.

- $\overline{M_w} = 6\ 941$ g/mole ;
- $\overline{M_w}/\overline{M_n} = 4,5$;
- Le point de fusion (mesuré par DSC) est de 119°C .

EXEMPLE 3 : Copolymérisation de l'éthylène et du propylène

Dans un tube de Schlenck de 200 ml, sous atmosphère d'azote, on place 56,8 ml de toluène et 91 mg du ligand exo,endo-2,3-bis[2-méthoxycarbonyl-2-(triphenylphosphoranylidène)acétyl]bicyclo(2,2,1)heptène-5, soit une concentration de 2,0 µmoles/ml (Solution 5).

Dans un second tube de Schlenck de 200 ml, on place 91,4 ml de toluène et 132 mg de bis (1,5-cyclooctadiényl)nickel, soit une concentration de 5,3 µmoles/ml (Solution 6).

Dans un réacteur métallique de 1 litre, muni d'une agitation, on introduit à température ambiante, successivement, sous atmosphère d'azote et sous agitation de 250 tpm, 500 ml de toluène, 20 ml de Solution 6, et 5 ml de Solution 5, soit un rapport molaire nickel/ligand de 10,8. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu sous 1 bar d'azote et à 65°C pendant 10 minutes.

On introduit ensuite un mélange gazeux 80/20 massique éthylène/propylène, de manière à avoir une pression absolue dans le réacteur de 5 bars. La pression est maintenue constante tout au long de la polymérisation grâce à une alimentation continue du mélange 80/20 massique éthylène-propylène dans le réacteur.

Après une heure de polymérisation, on récupère 92 g d'un polymère ayant l'aspect d'une graisse. La productivité est de $9,4 \times 10^6$ g de polymère/mole de ligand.

- $\overline{M}_w = 4\ 166$ g/mole
- $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2,9$

L'infrarouge du produit indique une incorporation du propylène qui ne dépasse pas 5%.

EXEMPLE 4 : Copolymérisation de l'éthylène et du propylène en émulsion

Dans un tube de Schlenck de 2,5 l, on introduit 1,5 l d'eau permutée, dans laquelle on fait barboter de l'azote pendant 24 h. On prélève 200 ml de cette eau que

l'on introduit dans un tube de Schlenck de 300 ml avec 6 g de laurylsulfate de sodium (SLS) et l'on fait barboter de l'azote pendant 2 h. On ajoute ensuite 3 ml d'hexadécane.
5 Le contenu du deuxième tube de Schlenck est réintroduit dans le premier tube.

Dans un tube de Schlenck de 200 ml, on introduit 35 mg du ligand exo, endo-2,3-bis[2-méthoxycarbonyl-2(triphénylphosphoranylidène)acétyl]bicyclo(2,2,1)heptène-5 et 263 mg de bis (cis,cis-1,5-cyclooctadiène)nickel, sous forme pulvérulente (soit un rapport molaire nickel/ligand de 22,2), puis 50 ml de toluène ; et l'on agite pendant 1 minute à température ambiante. Cette solution est additionnée à la phase aqueuse. Le tout est ensuite homogénéisé, toujours sous atmosphère d'azote, au moyen d'un homogénéisateur ultraturax pendant 1 minute à 1 500 révolutions par minute. La miniémulsion obtenue est introduite dans un réacteur métallique de 6 l muni d'une agitation mécanique et maintenu à 45°C.
10
15

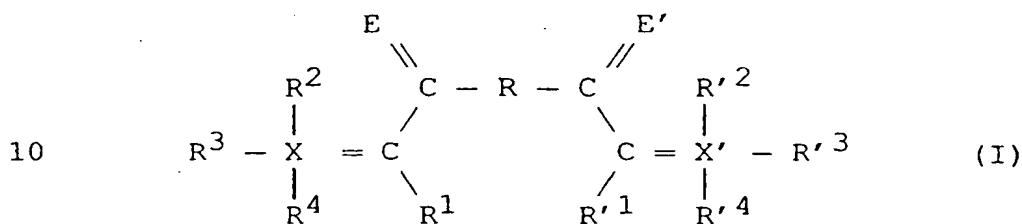
Le réacteur est placé sous 2 bars d'un mélange 20 76/24 massique éthylène/propylène, et sa température est portée à 65°C avec une agitation de 400 révolutions par minute. Lorsque la température a atteint 65°C, la pression d'éthylène est portée à 20 bars et maintenue constante pendant 1 heure.

25 La température est ensuite abaissée à 20°C et le réacteur est dégazé progressivement en 20 minutes. On récupère 29,3 g de polymère sous la forme d'une dispersion qui sédimente lentement. Le point de fusion du produit récupéré est de 110°C.

REVENDICATIONS

1 - Système catalytique caractérisé par le fait qu'il est constitué par :

5 (A) au moins un ligand pouvant être représenté par la formule générale (I) :



dans laquelle :

- E et E' représentent chacun indépendamment un atome d'oxygène ou de soufre ;
- X et X' représentent chacun indépendamment un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine ;
- les radicaux R¹ et R'¹, pouvant être identiques ou différents, sont choisis parmi :
 - . l'hydrogène ;
 - . les radicaux alkyle, linéaires, ramifiés ou cycliques ;
 - . les radicaux aryle ;
 - . les radicaux arylalkyle ;
 - . les radicaux alkylaryle ;
 - . les halogènes ;
 - . le radical hydroxyle ;
 - . les radicaux alkoxyde ;
 - . - C -OR', où R' représente un radical

30 hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone ;

35 -SO₃Y, où Y est choisi parmi Li, Na, NH₄⁺, NR₄^{"+"} (où R" représente un radical

hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone) ;

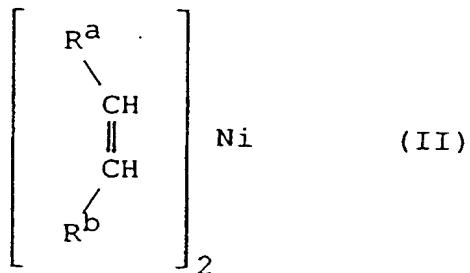
- les radicaux R^2 , R'^2 , R^3 , R'^3 , R^4 et R'^4 , pouvant être identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyle, linéaires ramifiés ou cycliques, et les radicaux arylalkyle ;
- R est un radical bivalent ; et

(B) au moins un composé du nickel choisi parmi :

(B1) les complexes de nickel de degré d'oxydation zéro, pouvant être représentés par la formule générale (II) :

15

20



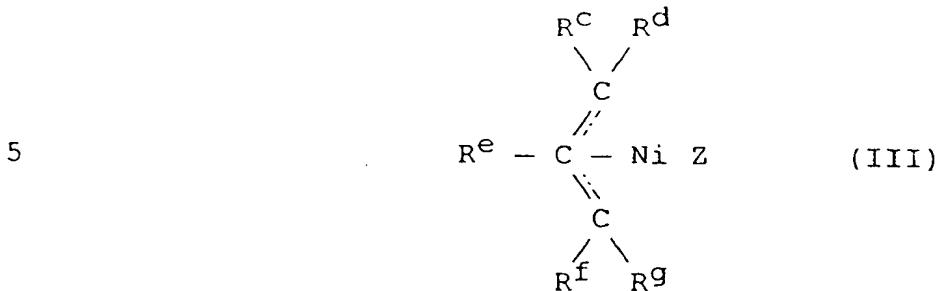
25

30

dans laquelle R^a et R^b représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle, linéaires, ramifiés ou cycliques, aryle, arylalkyle ou alkylaryle, pouvant posséder jusqu'à 8 atomes de carbone, R^a et R^b pouvant former ensemble un groupement aliphatique divalent de 2 à 10 atomes de carbone et pouvant posséder jusqu'à trois doubles liaisons oléfiniques comme seules insaturations carbone-carbone ;

(B2) les nickels π -allyles, pouvant être représentés par la formule générale (III) :

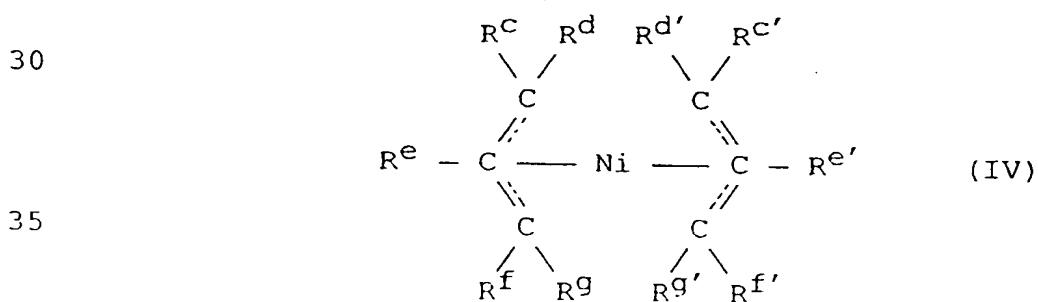
24



10 dans laquelle :

- les radicaux R^C , R^d , R^e , R^f , R^g pouvant être identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux alkyle, linéaires, ramifiés ou cycliques, aryle, arylalkyle ou alkylaryle, ayant jusqu'à 8 atomes de carbone ;
- les lignes en pointillés représentent la délocalisation électronique sur les trois atomes de carbone contigus ;
- un radical R^C ou R^d pouvant former avec un radical R^e ou R^f ou R^g un groupe alcène divalent ayant de 2 à 10 atomes de carbone et pouvant posséder jusqu'à trois doubles liaisons oléfiniques ; et
- Z représente un halogène, un alcoxy ou un alcanoyloxyle ;

(B3) les composés de type bis-allyle nickel pouvant être représentés par la formule générale (IV) :



dans laquelle :

- les radicaux R^e à R^g , et $R^{e'}$ à $R^{g'}$, pouvant être identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux alkyle, linéaires, ramifiés ou cycliques, aryle, arylalkyle ou alkylaryle ayant jusqu'à 8 atomes de carbone ;
- les lignes en pointillés représentent la délocalisation électronique sur les trois atomes de carbone contigus ;
- un radical R^c ou R^d pouvant former avec un radical R^e ou R^f ou R^g un groupe alcène divalent ayant de 2 à 10 atomes de carbone et pouvant posséder jusqu'à trois doubles liaisons oléfiniques ;
- un radical $R^{c'}$ ou $R^{d'}$ pouvant former avec un radical $R^{e'}$ ou $R^{f'}$ ou $R^{g'}$ un groupe alcène divalent ayant de 2 à 10 atomes de carbone et pouvant posséder jusqu'à trois doubles liaisons oléfiniques.

2 - Système catalytique selon la revendication 1, caractérisé par le fait que, dans la formule (I), E et E' sont séparés par des atomes intermédiaires liés entre eux par des liaisons covalentes ou de coordination.

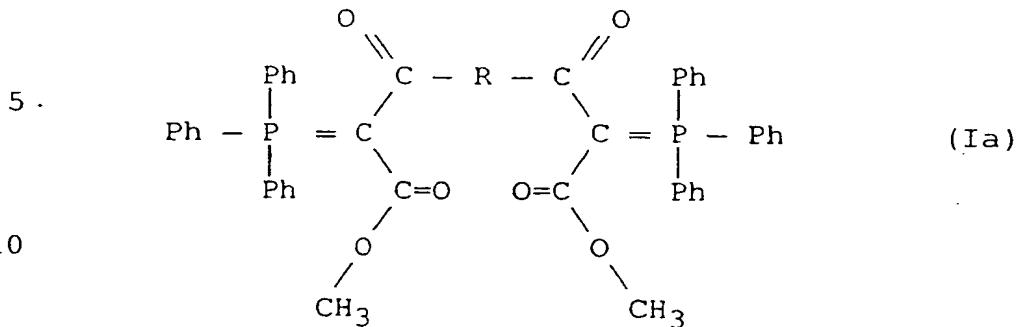
3 - Système catalytique selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que, dans la formule (I), le nombre minimal d'atomes entre E et E' est de 3 à 40.

4 - Système catalytique selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé par le fait que, dans la formule (I), R est choisi parmi :

- les radicaux hydrocarbonés bivalents comprenant de 2 à 38 atomes de carbone ; et
- le radical 1,1'-ferrocénylène éventuellement substitué.

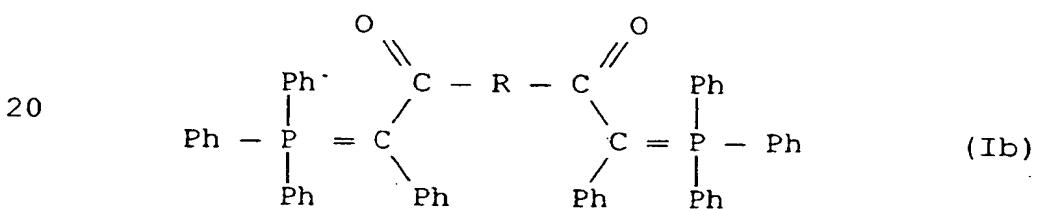
5 - Système catalytique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le ligand de formule (I) comprend l'une des structures suivantes :

26

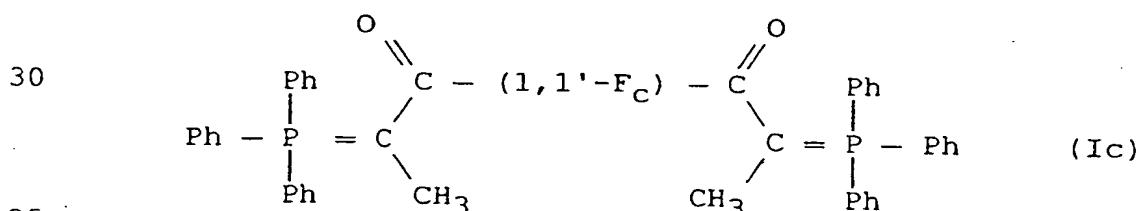


où R représente un radical 5,6-bicyclo[2.2.1]heptène-2 ;
 $-(\text{CH}_2)_4^-$ ou $-(\text{CH}_2)_8^-$;

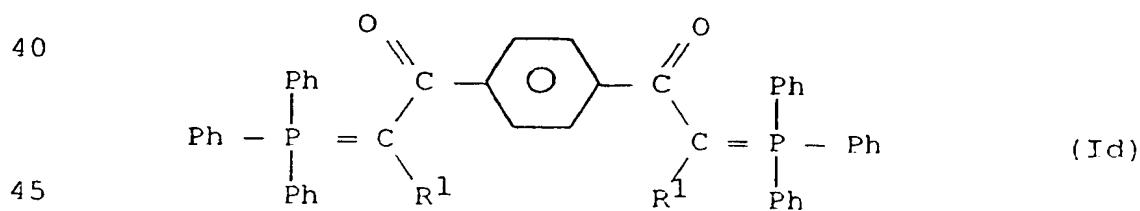
15



25 où R représente un radical 5,6-bicyclo[2.2.1]-heptène-2 ; ou $-(\text{CH}_2)_8^-$;



où $1,1'-\text{Fc}$ représente un radical-1,1'-ferrocényle ;
et



où les R¹ représentent H ou Ph ou SO₃Na ou $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$.

6 - Système catalytique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le composé du nickel (B₁) est choisi parmi :

- . le bis(1,5-cyclooctadiène)nickel(O) ;
- 5 . le bis(cyclooctatétraène)nickel(O) ; et
- . le bis(1,3,7-octatriène)nickel(O).

7 - Système catalytique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que, dans un composé de nickel (B₂) ou (B₃), un groupement n-allyle 10 possède de 3 à 12 atomes de carbone ne possédant pas d'autres insaturations aliphatiques, sauf s'il contient un cycle fermé.

8 - Système catalytique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le composé 15 du nickel (B₂) est choisi parmi :

- . le chlorure de n-allyl nickel ;
- . le bromure de n-allyl nickel ;
- . le chlorure de n-crotyl nickel ;
- . le chlorure de n-méthylallyl nickel ;
- 20 . le chlorure de n-éthylallyl nickel ;
- . le bromure de n-cyclopentylallyl nickel ;
- . le chlorure de n-cyclooctényl nickel ;
- . le chlorure de n-cyclooctadiényl nickel ;
- . le bromure de n-cinnamyl nickel ;
- 25 . le chlorure de n-phénylallyl nickel ;
- . le bromure de n-cyclohexényl nickel ;
- . le chlorure de n-cyclododécényl nickel ;
- . le chlorure de n-cyclododécatriényl nickel ;
- . l'acétate de n-allyl nickel ;
- 30 . le propionate de n-méthylallyl nickel
- . l'octoate de n-cyclooctényl nickel ;
- . le méthoxylate de n-cyclooctényl nickel ; et
- . l'éthoxylate de n-allyl nickel.

9 - Système catalytique selon l'une des 35 revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que le composé du nickel (B₃) est choisi parmi :

- . le nickel bis-n-allylique ;
- . le nickel bis-n-méthallylique ;

- . le nickel bis-*n*-cynamyle ;
- . le nickel bis-*n*-octadiényle ;
- . le nickel bis-*n*-cyclohexényle ;
- . le nickel *n*-allyl-*n*-méthallylique ; et
- 5 . le nickel bis-*n*-cyclooctatriényle.

10 - Système catalytique selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que les composants (A) et (B) sont présents dans des quantités telles que le rapport molaire nickel sur ligand(s) est 10 compris entre 1 et 100.

11 - Système catalytique selon la revendication 10, caractérisé par le fait que les composants (A) et (B) sont présents dans des quantités telles que le rapport molaire nickel sur ligand(s) est compris entre 2 15 et 50.

12 - Procédé de polymérisation d'au moins une oléfine en présence d'un système catalytique tel que défini à l'une des revendications 1 à 11.

13 - Procédé selon la revendication 12, 20 caractérisé par le fait que :

- dans une première étape, on introduit dans un réacteur, séparément ou simultanément, chacun des constituants (A) et (B) se trouvant en solution dans un solvant inerte, ainsi que le milieu réactionnel ; et
- 25 - dans une seconde étape, on introduit le ou les oléfines, la (co)polymérisation ayant lieu à une température comprise entre 0 et 300 °C et à une pression totale absolue allant de 1 à 200 bars.

14 - Procédé selon la revendication 13, 30 caractérisé par le fait que l'on introduit les constituants (A) et (B) dans un rapport molaire nickel sur ligand(s) compris entre 1 et 100.

15 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que l'on introduit les constituants 35 (A) et (B) dans un rapport molaire nickel sur ligand(s) compris entre 2 et 50.

16 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisé par le fait que l'on choisit le solvant

inerte des constituants (A) et (B) parmi les hydrocarbures aliphatiques saturés, les hydrocarbures alicycliques saturés, les hydrocarbures aromatiques et leurs mélanges.

17 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 5 16, caractérisé par le fait que le milieu réactionnel est constitué par un milieu organique.

18 - Procédé selon la revendications 13 à 16, caractérisé par le fait que le milieu réactionnel comprend une phase aqueuse liquide continue, laquelle comprend plus 10 de 30% en poids d'eau.

19 - Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait que la phase aqueuse est la seule phase liquide.

20 - Procédé selon la revendications 18, 15 caractérisé par le fait que le milieu comprend une phase organique liquide.

21 - Procédé selon l'une des revendications 17 et 20, caractérisé par le fait que l'on choisit le milieu ou la phase organique parmi :

20 - les hydrocarbures aliphatiques saturés, les hydrocarbures alicycliques saturés, les hydrocarbures aromatiques et leurs mélanges ; et
- dans la mesure où les conditions de polymérisation les conservent sous forme liquide, les α -oléfines, les 25 diènes non conjugués et leurs mélanges.

22 - Procédé selon l'une des revendications 18 à 21, caractérisé par le fait que le milieu de polymérisation comprend un agent dispersant.

30 - Procédé selon la revendication 22, caractérisé par le fait que l'agent dispersant est présent jusqu'à 10% en poids par rapport au poids d'eau, en particulier à raison de 0,01 à 5% en poids, par rapport au poids d'eau.

35 24 - Procédé selon l'une des revendications 18 à 23, caractérisé par le fait que le milieu de polymérisation comprend un agent émulsifiant.

25 - Procédé selon la revendication 24, caractérisé par le fait que l'agent émulsifiant est présent

jusqu'à 10% en poids, en particulier à raison de 0,01 à 5% en poids, par rapport au poids d'eau.

26 - Procédé selon l'une des revendications 24 et 25, caractérisé par le fait que l'agent émulsifiant est en 5 quantité supérieure à la concentration micellaire critique.

27 - Procédé selon la revendication 26, caractérisé par le fait que l'agent émulsifiant est en quantité suffisante pour que la polymérisation se déroule essentiellement dans les micelles.

10 28 - Procédé selon l'une des revendications 24 à 27, caractérisé par le fait que le milieu de polymérisation comprend une phase organique liquide et un co-tensio-actif.

15 29 - Procédé selon la revendication 28, caractérisé par le fait que le milieu de polymérisation comprend une phase organique liquide et un co-tensio-actif.

30 - Procédé selon la revendication 29, caractérisé par le fait que le co-tensio-actif présente une solubilité dans l'eau inférieure à 1×10^{-3} mole par litre à 20°C.

20 31 - Procédé selon l'une des revendications 29 et 30, caractérisé par le fait que le co-tensio-actif est présent jusqu'à 10% en poids par rapport au poids d'eau.

25 32 - Procédé selon l'une des revendications 29 à 31, caractérisé par le fait que le rapport de la masse d'agent émulsifiant sur celle de co-tensio-actif va de 0,5 à 2.

30 33 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 32, caractérisé par le fait que la concentration du constituant (A) dans le solvant inerte est comprise entre 0,1 micromole et 100 millimoles par litre de solution.

34 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 33, caractérisé par le fait que la concentration du constituant (B) dans le solvant inerte est comprise entre 0,1 micromole et 200 millimoles par litre de solution.

35 35 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 34, caractérisé par le fait qu'il est réalisé sous atmosphère inerte.

36 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 35, caractérisé par le fait que dans une étape préliminaire, on met en contact les constituants (A) et (B) en solution dans leur solvant inerte, pendant une durée de 30 secondes 5 à 10 minutes, avant leur introduction dans le milieu réactionnel.

37 - Procédé selon la revendication 36, caractérisé par le fait que cette étape de précontact est réalisée sous atmosphère inerte, à une température comprise 10 entre 0 et 100°C, en particulier entre 10 et 70°C.

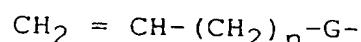
38 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 35, caractérisé par le fait que les constituants (A) et (B) qui se trouvent en solution dans leur solvant inerte, sont introduits de façon séparée dans le milieu réactionnel, 15 celui-ci étant maintenu à une température de 0 à 100°C, en particulier de 10 à 70°C.

39 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 38, caractérisé par le fait que l'on conduit la (co)polymérisation à une température entre 25 et 200°C.

40 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 39, caractérisé par le fait que l'on conduit la (co)polymérisation à une pression totale absolue de 1 à 100 bars.

41 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 25 40, caractérisé par le fait que l'on introduit la ou les oléfines, sous forme liquide ou gazeuse, destinées à être polymérisées, sous agitation suffisante du milieu de polymérisation, en particulier sous agitation allant de 10 à 10 000 révolutions par minute.

42 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 30 41, caractérisé par le fait que les oléfines sont choisies parmi l'éthylène, les α-oléfines, les oléfines cycliques et les composés de formule :



35

dans laquelle :

- n représente un nombre entier de 2 à 20 ; et

- G représente un radical choisi parmi :
-OH ; CHOCH₂OH ; OT ; -CF₃ ; -COOT ; -COOH ;
-Si(OH)₃ ; -Si(OT)₃,
T représentant un radical hydrocarboné comprenant de 1
5 à 20 atomes de carbone.

43 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 41, caractérisé par le fait qu'au moins une oléfine est l'éthylène.

10 44 - Procédé selon l'une des revendications 24 à 43, caractérisé par le fait qu'il mène à un latex, le cas échéant après une étape de filtration.

15 45 - Procédé selon la revendication 44, caractérisé par le fait que le latex, est un polyéthylène haute densité ou un polyéthylène moyenne densité ou un polyéthylène basse densité.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inventor Application No
PCT/FR 00/00639

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F15/04 C07F9/535 B01J31/18 C08F4/26 C08F4/80
C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01J C07F C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KURTEV, K. ET AL: "Ethene polymerization by binuclear nickel -ylide complexes" J. MOL. CATAL. (1994), 88(2), 141-50, XP000853888 page 145, paragraph 3.2 page 146 page 142, paragraph 2.1 page 143, paragraph 2.2 page 147; table 1 ---	1-6, 10-17, 21,39-43
A	BG 60 319 A (KURTEV ;TOMOV (BG)) 27 May 1994 (1994-05-27) cited in the application the whole document ---	1-49
A	BG 51 624 A (BG BURGASKI T UNI) 15 July 1993 (1993-07-15) the whole document ---	1-49
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 July 2000

Date of mailing of the international search report

02/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gamb, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/R 00/00639

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category "	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 17380 A (MINNESOTA MINING & MFG ;BROWN KATHERINE A (US); LAMANNA WILLIAM M) 15 May 1997 (1997-05-15) example 4 claims 1,4,7,8,12 ---	1,13, 18-32
A	KEIM, WILHELM ET AL: "Reactions of chelate ylides with nickel (0) complexes" ORGANOMETALLICS (1986), 5(11), 2356-9, XP000856037 abstract * page 2357 en bas de page les deux dernières lignes de la colonne de gauche * ---	1,7,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/R 00/00639

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)			Publication date
BG 60319	A	27-05-1994	NONE			
BG 51624	A	15-07-1993	NONE			
WO 9717380	A	15-05-1997	US	5942461 A	24-08-1999	
			CA	2236817 A	15-05-1997	
			EP	0859799 A	26-08-1998	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Demande Internationale N°
PCT/FR 00/00639

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE					
CIB 7	C07F15/04	C07F9/535	B01J31/18	C08F4/26	C08F4/80

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 B01J C07F C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	KURTEV, K. ET AL: "Ethene polymerization by binuclear nickel -ylide complexes" J. MOL. CATAL. (1994), 88(2), 141-50, XP000853888 page 145, alinéa 3.2 page 146 page 142, alinéa 2.1 page 143, alinéa 2.2 page 147; tableau 1 ---	1-6, 10-17, 21,39-43
A	BG 60 319 A (KURTEV ; TOMOV (BG)) 27 mai 1994 (1994-05-27) cité dans la demande le document en entier ---	1-49
A	BG 51 624 A (BG BURGASKI T UNI) 15 juillet 1993 (1993-07-15) le document en entier ---	1-49
	-/-	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 juillet 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/08/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentstaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autonome

Gamb, V

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/00/00639

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 97 17380 A (MINNESOTA MINING & MFG ; BROWN KATHERINE A (US); LAMANNA WILLIAM M) 15 mai 1997 (1997-05-15) exemple 4 revendications 1,4,7,8,12 ---	1,13, 18-32
A	KEIM, WILHELM ET AL: "Reactions of chelate ylides with nickel (0) complexes" ORGANOMETALLICS (1986), 5(11), 2356-9, XP000856037 abrégué * page 2357 en bas de page les deux dernières lignes de la colonne de gauche * -----	1,7,9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D	Internationale No
PCT/FR	00/00639

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
BG 60319	A 27-05-1994	AUCUN	
BG 51624	A 15-07-1993	AUCUN	
WO 9717380	A 15-05-1997	US 5942461 A CA 2236817 A EP 0859799 A	24-08-1999 15-05-1997 26-08-1998